

**Bibliographic Fields****Document Identity**

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開2003-306537(P2003-306537A)	Japan Unexamined Patent Publication 2003- 306537 (P2003-306537A)
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年10月31日(2003. 10. 31)	Heisei 15*October 31 * (2003.10.31 )

**Public Availability**

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成15年10月31日(2003. 10. 31)	Heisei 15*October 31 * (2003.10.31 )

**Technical**

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
ポリエステル、それからなるポリエステル成形物 およびその製造方法	THEN POLYESTER, POLYESTER MOLDED ARTICLE AND ITS MANUFACTURING METHOD WHICH BECOME
(51)【国際特許分類第7版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
C08G 63/87	C08G 63/87
【FI】	【FI】
C08G 63/87	C08G 63/87
【請求項の数】	【Number of Claims】
19	19
【出願形態】	【Form of Application】
OL	OL
【全頁数】	【Number of Pages in Document】
19	19
【テーマコード(参考)】	【Theme Code (For Reference)】
4J029	4J029
【Fターム(参考)】	【F Term (For Reference)】
4J029 AA02 AA03 AA05 AB04 AE01 BA03 BA08 BA09 BA10 BC05A BF09 BF10 BF17 CA02 CA03 CA04 CA05 CA06 CB04A CB05B CC05A CC09 CD03 EA01 EB04A EG01 GA13 GA14 GA17 JA061 JA091 JA121 JA251 JA261 JB131 JB171 JC471 JC481 JC551 JC581 JC751 JC751 JF021 JF031 JF131 JF141 JF181 JF251 JF261 JF321 JF331 JF341 JF351	4J029 AA02 AA03 AA05 AB04 AE01 BA 03 BA 08 BA 09 BA 10 BC 05A BF09 BF10 BF17 CA02 CA03 CA04 CA05 CA06 CB04A CB05BC C05A CC09 CD 03 EA01 EB04A EG 01 GA13 GA14 GA17 JA061 JA091 JA121 JA251 JA261 JB131 JB171 JC471 JC481 JC551 JC581 JC751 JF021 JF031 JF131 JF141 JF181 JF251 JF261 JF321 JF331 JF341 JF351

JF021 JF031 JF131 JF141 JF181 JF251 JF261  
 JF321 JF331 JF341 JF351 JF361 JF371 JF431  
 JF471 JF511 JF561 JF571 KE05 KE12 KF03  
 KF04

JF361 JF371 JF431 JF471 JF511 JF561 JF571 KE05 KE12  
 KF03 KF04

**Filing****【審査請求】**

[Request for Examination]

**未請求**

Unrequested

**(21)【出願番号】**

(21) [Application Number]

特願2002-112429(P2002-112429)

Japan Patent Application 2002-112429 (P2002-112429)

**(22)【出願日】**

(22) [Application Date]

平成14年4月15日(2002.4.15)

Heisei 14\*April 15\* (2002.4.15)

**Parties****Applicants****(71)【出願人】**

(71) [Applicant]

**【識別番号】**

[Identification Number]

000003160

000003160

**【氏名又は名称】**

[Name]

東洋紡績株式会社

TOYOB CO. LTD. (DB 69-053-8160)

**【住所又は居所】**

[Address]

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 2-2-8

**Inventors****(72)【発明者】**

(72) [Inventor]

**【氏名】**

[Name]

中嶋 孝宏

Nakajima \*Hiroshi

**【住所又は居所】**

[Address]

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.  
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory \***(72)【発明者】**

(72) [Inventor]

**【氏名】**

[Name]

松井 義直

Matsui Yoshinao

**【住所又は居所】**

[Address]

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.  
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory \***(72)【発明者】**

(72) [Inventor]

**【氏名】**

[Name]

渡辺 直樹

Watanabe Naoki

**【住所又は居所】**

[Address]

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

形舞 祥一

【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

### Abstract

(57)【要約】

【課題】

触媒金属成分としてアルミニウム化合物を用いた場合、成型物が透明性および耐熱性に優れ、アルデヒド類の含有率の低いポリエステル成形物を与えるポリエステルおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】

アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、リン化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含む重縮合触媒の存在下で、ポリエステルを重縮合させる液相重縮合工程(1)と、工程(1)で得られたポリエステルを粒状化する工程(2)と、工程(2)で得られたポリエステルを水等に接触させる処理工程からなるポリエステルの製造方法、あるいは工程(2)で得られたポリエステルを特定条件下で予備結晶化させる工程(3)と、工程(3)で得られるポリエステルを特定条件下で加熱処理する固相重合工程(4)と、工程(4)で得られたポリエステルを水等に接触させる処理工程(5)からなるポリエステルの製造方法。

### Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、リン化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含み、また必要に応じて、Sb,Ge,Ti,Co および Mg などの第 2 金属含有化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含む重縮合触媒の存在下で、ポリエステルを重縮合させる液相重縮合工程(2)と、工程(1)で得られたポリエステルを粒状化する工程(2)と、工程(2)で得られ

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.  
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory \*

(72) [Inventor]

[Name]

\*\* Shoichi

[Address]

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.  
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory \*

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

When aluminum compound is used as catalyst metal component , molded article is superior in the transparency and heat resistance , offer polyester and its manufacturing method which give the polyester molded article where content of aldehydes is low.

[Means to Solve the Problems]

From group which consists of aluminum and its compound underexisting of condensation catalyst which includes at least 1 kind which from at least 1 kind and phosphorus compound which are chosen is chosen, liquid phase condensation polymerization Process which polyester condensation polymerization is done (1) with, Process which polyester which is acquiredwith Process (1) granulation is done (2) with, polyester which is acquired with Process (2) polyester which isacquired with manufacturing method , or Process (2) of polyester which consists of treatment step which contacts water etc under certain conditions preparatory crystallization the Process which is done (3) with, polyester which is acquired with the Process (3) under certain conditions heat treatment solid phase polymerization Process which is done (4) with, polyester which is acquired with Process (4) manufacturing method . of polyester which consists of treatment step (5) which contacts water etc

[Claim(s)]

[Claim 1]

Including at least 1 kind which is chosen from at least 1 kind and phosphorus compound whichare chosen from group which consists of aluminum and its compound , In addition from according to need , Sb , Ge, Ti, Co and Mg or other 2nd metal-containing compound under existing of condensation catalyst which includes at least 1 kind which is chosen, liquid phase condensation polymerization Process which polyester condensation polymerization is done (2) with, Process which

たポリエステルを不活性ガス雰囲気下、ガラス転移点( $T_g$ )以上でかつ融点以下の温度で予備結晶化させる予備結晶化工程(3)と、工程(3)で得られるポリエステルを不活性ガス雰囲気下、融点以下の温度で加熱処理する固相重合工程(4)と、工程(4)で得られたポリエステルを水に接触させる水処理工程(5)からなるポリエステルの製造方法。

polyester which is acquired with Process (1) granulation is done (2) with, polyester which is acquired with Process (2) under inert gas atmosphere and above glass transition temperature ( $T_g$ ) and with temperature of melting point or lower preparatory crystallization preparatory crystallization process which is done (3) with, polyester which is acquired with Process (3) under inert gas atmosphere, with temperature of melting point or lower heat treatment solid phase polymerization Process which is done (4) with, the polyester which is acquired with Process (4) manufacturing method . of polyester which consists of water treatment Process (5) which contacts water

#### [Claim 2]

上記工程(4)で得られるポリエステルの固有粘度( $\eta_{IV}$ )が $0.55\sim1.50 \text{ dl/g}$ であることを特徴とする請求項1記載のポリエステルの製造方法。

#### [Claim 3]

アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、リン化合物から選ばれる少なくとも1種を含み、また必要に応じて、Sb,Ge,Ti,Co および Mgなどの第2金属含有化合物より選ばれる少なくとも1種を含む重縮合触媒の存在下で、ポリエステルを重縮合させる液相重縮合工程(1)と、工程(1)で得られたポリエステルを粒状化する工程(2)と、工程(2)で得られるポリエステルを水に接触させる水処理工程とからなるポリエステルの製造方法。

inherent viscosity ( $\eta_{IV}$ ) of polyester which is acquired with above-mentioned Process (4) (4) is  $0.55 - 1.50 \text{ dl/g}$  and manufacturing method . of polyester which is stated in Claim 1 which is made feature

#### [Claim 4]

上記水処理工程の替わりにリン含有水溶液、有機溶剤溶液あるいはリン含有有機溶剤溶液で処理することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

In place of above-mentioned water treatment step it treats with phosphorus content aqueous solution , organic solvent solution or the phosphorus content organic solvent solution

manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~3 which is made feature

#### [Claim 5]

上記アルミニウム化合物が酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトナートから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

It is at least 1 kind where above-mentioned aluminum compound is chosen from aluminum acetate , basic aluminum acetate , poly aluminum chloride and aluminum acetylacetone and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~4 which is made feature

#### [Claim 6]

上記リン化合物がホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ば

#### [Claim 6]

It is at least 1 kind which is chosen from group where above-mentioned phosphorus compound consists of phosphonic acid compound , phosphinic acid compound , phosphine oxide compound , phosphinic acid compound ,

れる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1~5 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

**【請求項 7】**

ポリエステルが芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体およびジオールまたはそのエステル形成性誘導体とのエステル化反応またはエステル交換反応により得られる生成物を重縮合して得られたものであることを特徴とする請求項 1~6 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

**【請求項 8】**

前記ジカルボン酸がテレフタル酸を主たる成分として含むことを特徴とする請求項 1~7 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

**【請求項 9】**

上記ジカルボン酸がイソフタル酸および/またはナフタレンジカルボン酸を 0~15 モル%含有することを特徴とする請求項 1~8 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

**【請求項 10】**

前記第 2 金属元素であるアンチモン化合物のポリエステル中の残存量がアンチモン原子として 150ppm 以下の量であることを特徴とする請求項 1~9 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

**【請求項 11】**

前記第 2 金属元素であるゲルマニウム化合物のポリエステル中の残存量がゲルマニウム原子として 30ppm 以下の量であることを特徴とする請求項 1~10 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

**【請求項 12】**

前記第 2 金属元素であるチタン化合物のポリエステル中の残存量がチタン原子として 5ppm 以下の量であることを特徴とする請求項 1~11 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

**【請求項 13】**

前記第 2 金属元素であるマグネシウム化合物のポリエステル中の残存量がマグネシウム原子として 30ppm 以下の量であることを特徴とする請求項 1~12 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

**【請求項 14】**

phosphinous acid compound , phosphine compound and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~5 which is made feature

**[Claim 7]**

polyester condensation polymerization doing product which is acquired aromatic dicarboxylic acid or the ester-forming derivative and diol or by esterification or transesterification of ester-forming derivative it is something whichit acquires and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~6 which is made feature

**[Claim 8]**

manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~7 towwhich aforementioned dicarboxylic acid includes terephthalic acid makesfeature as main component and

**[Claim 9]**

Above-mentioned dicarboxylic acid 0 - 15 mole % contains isophthalic acid and/or naphthalenedicarboxylic acid manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~8 which is made feature

**[Claim 10]**

residual amount in polyester of antimony compound which is aforementioned 2 nd metal element itis a quantity of 150 ppm or less as antimony atom and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~9 which is made feature

**[Claim 11]**

residual amount in polyester of germanium compound which is aforementioned 2 nd metal element itis a quantity of 30 ppm or less as germanium atom and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~10 which is made feature

**[Claim 12]**

residual amount in polyester of titanium compound which is aforementioned 2 nd metal element itis a quantity of 5 ppm or less as titanium atom and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~11 which is made feature

**[Claim 13]**

residual amount in polyester of magnesium compound which is aforementioned 2 nd metal element itis a quantity of 30 ppm or less as magnesium atom and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~12 which is made feature

**[Claim 14]**

前記第2金属元素であるコバルト化合物のポリエスチル中の残存量がコバルト原子として10ppm以下の量であることを特徴とする請求項1~13のいずれかに記載のポリエスチルの製造方法。

#### 【請求項15】

請求項1~14のいずれかに記載の方法で製造されたポリエスチル。

#### 【請求項16】

請求項15に記載のポリエスチルを射出成形あるいは押し出し成形することを特徴とするポリエスチル成形物の製造方法。

#### 【請求項17】

請求項15に記載のポリエスチルからなる中空成形体。

#### 【請求項18】

請求項15に記載のポリエスチルからなるシート。

#### 【請求項19】

請求項15に記載のポリエスチルからなるフィルム。

#### Specification

##### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエスチル、それからなるポリエスチル成形物およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、耐熱老化性に優れ、異物発生が少なく透明性にも優れ、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどアルデヒド類の含有率が極めて低いポリエスチル成形物を与えるポリエスチル、それからなるポリエスチル成形物およびその製造方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等に代表されるポリエスチルは、機械的特性、及び化学的特性に優れており、それぞれのポリエスチルの特性に応じて、例えば衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などのフィルムやシート、中空成形品であるボトル、電気・電子部品のケーシング、その他エンジニアリングプラスチック成形品等の広範な分野

residual amount in polyester of cobalt compound which is aforementioned 2nd metal element it is a quantity of 10 ppm or less as cobalt atom and manufacturing method of polyester which is stated in any of Claim 1~13 which is made feature

##### [Claim 15]

polyester, which is produced with method which is stated in the any of Claim 1~14

##### [Claim 16]

manufacturing method . of polyester molded article which injection molding or extrusion molding does polyester which is stated in Claim 15 and makes feature

##### [Claim 17]

hollow molded article . which consists of polyester which is stated in Claim 15

##### [Claim 18]

sheet . which consists of polyester which is stated in Claim 15

##### [Claim 19]

film . which consists of polyester which is stated in Claim 15

##### 【Description of the Invention】

##### 【0001】

##### 【Technological Field of Invention】

As for this invention, it regards polyester molded article and its manufacturing method which polyester, then become, furthermore details are superior in heat ageing resistance, foreign matter generation is superior little even in transparency, such as formaldehyde, acetaldehyde then become the polyester, which gives polyester molded article where content of aldehydes quite is low it regards polyester molded article and its manufacturing method which.

##### 【0002】

##### 【Prior Art】

polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate (PBT), polyester which is represented in the polyethylene naphthalate (PEN) etc is superior in mechanical property, and chemical characteristic is used casing, of bottle, electrical & electronic parts which is a fiber, packing and a for magnetic tape or other film or sheet, hollow molded article of for example clothing and industrial material use according to characteristic of respective polyester, in addition in the engineering plastic molded article or other broad field.

において使用されている。

特に、ポリエチレンテレフタレートなどの飽和ポリエステルからなるボトルは、機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリアー性に優れるため、ジュース、炭酸飲料、清涼飲料などの飲料充填用容器および目薬、化粧品などの容器として広く使用されている。

#### [0003]

代表的なポリエステルである芳香族ジカルボン酸とアルキレン glycol を主構成成分とするポリエステルは、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)の場合には、テレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレン glycol とのエステル化反応もしくはエステル交換反応によってビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートなどのオリゴマー混合物を製造し、これを高温、真空中で触媒を用いて液相重縮合させ、粒状化後、固相重縮合し成形用ペレットが製造される。

こうして製造されたポリエステルペレットは射出成形してプリフォームを製造し、次いでこのプリフォームをブロー成形するなどして二軸延伸し、ボトル状に成形されることで製造されている。

#### [0004]

このポリエステルボトルには、一般にホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドなどのアルデヒド類が含まれている。

このアルデヒド類は、成形前のポリエステルペレット中に含有されていることはもとより、さらに成形時にも新たに生成することが知られている。

このアルデヒド類は、ボトルに充填される内容物の味、香りや皮膚刺激性物質の混入など品質を低下させるため、特に飲料および目薬充填用ボトルではこれらアルデヒド類は可能な限り低くすることが望まれる。

#### [0005]

従来から、このようなポリエステルの重縮合時に用いられるポリエステル重縮合触媒としては、アンチモンあるいはゲルマニウム化合物が広く用いられている。

三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、これを主成分、即ち、実用的な重合速度が発揮される程度の添加量にて使用すると、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステルに黒ずみや異物が発生し、フィルムの表面欠点の原因にもなる。

in the engineering plastic molded article or other broad field.

Especially, bottle which consists of polyethylene terephthalate or other saturated polyester, because it is superior in mechanical strength, heat resistance, transparency and gas barrier property, is used widely as container and eye medicine, cosmetics or other container for juice, carbonated beverage, chilled beverage or other beverage filling.

#### [0003]

polyester which designates aromatic dicarboxylic acid and alkylene glycol which are a representative polyester as main constituent, in case of for example polyethylene terephthalate (PET), produces bis (2-hydroxyethyl) terephthalate or other oligomer blend with esterification reaction or transesterification of terephthalic acid or dimethyl terephthalate and ethyleneglycol, liquid phase condensation polymerization doing under high temperature, vacuum making use of catalyst, after the granulation, solid phase condensation polymerization does this and pellet for formation is produced.

In this way, polyester pellet which is produced injection molding doing, produces the preform, blow molding such as does this preform next doing biaxial stretching it does, it is produced by fact that it forms in bottle.

#### [0004]

formaldehyde and acetaldehyde or other aldehydes are included in this polyester bottle, generally.

As for this aldehydes, from first, furthermore it forms that it is contained in polyester pellet before forming it is known anew even when forming.

this aldehydes, taste of contents which is filled in bottle, quality such as fragrance and mixture of skin stimulant in order to decrease, with especially beverage and bottle for eye medicine fullness makes these aldehydes possible limit low, it is desired.

#### [0005]

From until recently, antimony or germanium compound is widely used as the polyester condensation catalyst which is used at time of condensation polymerization of polyester a this way.

antimony trioxide with inexpensive, is catalyst which has catalytic activity which at same time is superior, but when this you use with addition quantity of the extent where main component, namely practical polymerization rate are shown, because metal antimony precipitates at time of condensation polymerization, mildew and foreign matter occur in polyester, become also cause of surface deficiency of film.

また、中空の成形品等の原料とした場合には、透明性の優れた中空成形品を得ることが困難である。

このような経緯で、アンチモンを全く含まないか或いはアンチモンを触媒主成分として含まないポリエステルが望まれている。

#### 【0006】

アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有し、かつ上記の問題を有しないポリエステルを与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から系外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという課題を有しており、触媒主成分として使用することには問題がある。

#### 【0007】

アンチモン系あるいはゲルマニウム系触媒に代わる重結合触媒の検討も行われており、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

#### 【0008】

一方、アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られている。

本発明者らは、鋭意研究の結果、アルミニウム化合物にリン化合物を併用することでアルミニウム化合物の触媒活性を著しく向上させることを見出した。

しかも、該触媒系は、従来触媒であるアンチモン、ゲルマニウムおよびチタン系触媒に比べて成形物の透明性および耐熱性にも優れるものであるが、溶融成形時、ポリエステル中のアルデヒド類の含有率抑制効果は不十分であるという問題点が依然として残るものであった。

#### 【0009】

以上のような経緯で、アンチモン、ゲルマニウムおよびチタン系以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重結合触媒であり、触媒活性に優れ、透明性に優れ、かつ溶融成形時にアルデヒド類の含有率を抑制可能なポリエステルおよびその製造方法が望まれている。

In addition, when it makes molded article or other starting material of hollow, hollow molded article where the transparency is superior is obtained, it is difficult.

With warp and weft a this way, antimony is not included completely or polyester which does not include antimony as catalyst main component is desired.

#### 【0006】

It possesses catalytic activity which is superior other than antimony compound, the germanium compound has already been utilized as catalyst which gives polyester which at same time does not possess above-mentioned problem „but as for this catalyst is a expensive very, problem that and, While polymerizing from reaction system to distill it damages easily to the outside the system and catalyst concentration of reaction system changes and there is a problem in having possessed problem that control of polymerization becomes difficult, using as catalyst main component.

#### 【0007】

Also examination of condensation catalyst which is substituted to antimony-based or the germanium -based catalyst is done, titanium compound which is represented in tetra alkoxy titanate has been proposed already, but polyester which is produced making use of theseit is easy to receive thermal degradation at time of melt molding , it possesses problem that in addition polyester colors considerably.

#### 【0008】

On one hand, aluminum compound is inferior to catalytic activity generally, it is known.

As for these inventors, result of diligent research , catalytic activity of aluminum compound improves was discovered considerably by fact that phosphorus compound is jointly used to aluminum compound .

Furthermore, as for said catalyst system , it is something which is superior evenin transparency and heat resistance of molded article in comparison with antimony , germanium and titanium type catalyst which are a catalyst until recently, but at time of the melt molding , as for content supression effect of aldehydes in polyester problem that is a insufficient , those which remain as still.

#### 【0009】

Like above in warp and weft , in polymerization catalyst which designates metal component otherthan antimony , germanium and titanium type as main metal component of catalyst , it issuperior in catalytic activity , is superior in transparency , at same time the suppressable polyester and its manufacturing method are desired content of aldehydes attime of melt molding .

## [0010]

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記した、欠点を有するアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物およびチタン化合物を触媒主成分として含まず、触媒金属成分としてアルミニウム化合物を用いることで、耐熱老化性に優れ、異物発生が少なく透明性にも優れ、しかもホルムアルデヒドやアセトアルデヒドなどアルデヒド類の含有率の低いポリエステル成形品を与えるポリエステルおよびその製造方法を提供することを目的にしたものである。

## [0011]

## 【課題を解決するための手段】

本発明に係るポリエステルの製造方法は、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、リン化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含み、また必要に応じて、第 2 金属含有成分として Sb, Ge, Ti, Co および Mg などの第 2 金属含有化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含む重縮合触媒の存在下で、ポリエステルを重縮合させる液相重縮合工程(1)と、工程(1)で得られたポリエステルを粒状化する工程(2)と、工程(2)で得られたポリエステルを水、リン含有水溶液、有機溶剤およびリン含有有機溶剤溶液のいずれかに接触させる処理工程からなるポリエステルの製造方法、あるいは、該工程(2)で得られたポリエステルを不活性ガス雰囲気下、ガラス転移点(Tg)以上でかつ融点以下の温度で予備結晶化させる予備結晶化工程(3)と、工程(3)で得られるポリエステルを不活性ガス雰囲気下、融点以下の温度で加熱処理する固相重合工程(4)と、工程(4)で得られたポリエステルを水、リン含有水溶液、有機溶剤およびリン含有有機溶剤溶液のいずれかに接触させる処理工程(5)からなることを特徴とするものである。

## [0012]

また、上記ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体およびジオールまたはそのエステル形成性誘導体とのエステル化反応またはエステル交換反応により得られる生成物を重縮合したものをポリエステル

## [0010]

## [Problems to be Solved by the Invention]

It does not include antimony compound , germanium compound or titanium compound which before inscribed the objective of this invention , possess deficiency as catalyst main component , by fact that aluminum compound is used as catalyst metal component , it is superior in heat ageing resistance , foreign matter generation is little even in transparency being superior, Furthermore are polyester and its manufacturing method which give polyester molded article where the content of aldehydes is low are offered something which such as formaldehyde or acetaldehyde is made objective .

## [0011]

## [Means to Solve the Problems]

As for manufacturing method of polyester which relates to this invention , including at least 1 kind which is chosen from at least 1 kind and phosphorus compound which are chosen from group which consists of aluminum and its compound , In addition under existing of condensation catalyst which includes at least 1 kind which is chosen from Sb , Ge, Ti, Co and Mg or other 2nd metal-containing compound as according to need , 2nd metal-containing component , liquid phase condensation polymerization Process which polyester condensation polymerization is done (1) with, Process which polyester which is acquired with Process (1) granulation is done (2) with, polyester which is acquired with Process (2) water, polyester which it acquires with manufacturing method , or said Process (2) of the polyester which consists of treatment step contacting any of phosphorus content aqueous solution , organic solvent and phosphorus content organic solvent solution under inert gas atmosphere and above glass transition temperature (Tg ) and with the temperature of melting point or lower preparatory crystallization preparatory crystallization process which is done (3) with, the polyester which is acquired with Process (3) under inactivity [kagasu ] atmosphere ,with temperature of melting point or lower heat treatment solid phase polymerization Process which is done (4) with, It is something which polyester which is acquired with Process (4)consists of treatment step (5) which contacts any of water, the phosphorus content aqueous solution , organic solvent and phosphorus content organic solvent solution and makes feature.

## [0012]

In addition, above-mentioned polyester can use those which product which is acquired aromatic dicarboxylic acid or ester-forming derivative and diol or by esterification or transesterification of ester-forming derivative condensation polymerization are done as polyester resin .

レジンとして用いることができる。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

本発明で使用できるポリエステル重縮合触媒は、主としてアルミニウムおよびその化合物、リン系化合物および必要に応じて用いられる Sb,Ge,Ti,Co および Mg などの第 2 金属化合物から選ばれた少なくとも 1 種で構成される。

## 【0014】

本発明の重縮合触媒を構成するアルミニウムないしアルミニウム化合物としては、金属アルミニウムのほか、公知のアルミニウム化合物は限定なく使用できる。

アルミニウム化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、亜酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩。

## 【0015】

アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム n-プロポキサイド、アルミニウム iso-プロポキサイド、アルミニウム n-ブтокシサイド、アルミニウム t-ブтокシサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ iso-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。

## 【0016】

これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

## 【0017】

## [0013]

## [Embodiment of the Invention]

As for polyester condensation catalyst which can be used with this invention , mainly aluminum and its compound , phosphorus type compound and according to need configuration it is done with at least 1 kind which is chosen from Sb , Ge, Ti, Co and Mg or other 2nd metal compound which are used.

## [0014]

Without limitation configuration is done condensation catalyst of this invention as the aluminum or aluminum compound which, other than metal aluminum , you can use aluminum compound of public knowledge .

As aluminum compound , concrete, aluminum formate , aluminum acetate , basic aluminum acetate , propanoic acid aluminum , oxalic acid aluminum , aluminum acrylate , aluminum laurate , aluminum stearate , aluminum benzoate , trichloroacetic acid aluminum , aluminum lactate , aluminum citrate , aluminum salicylate or other carbonate , aluminum chloride , aluminum hydroxide , hydroxide aluminum chloride , aluminum carbonate , aluminum phosphate , phosphonic acid aluminum or other inorganic acid salt .

## [0015]

aluminum alkoxide , aluminum acetylacetone , aluminum acetyl acetate , aluminum ethyl aceto acetate , aluminum ethyl aceto acetate di iso-propoxide or other aluminum chelate compound , trimethyl aluminum , triethyl aluminum or other organo-aluminum compound and these partial hydrolysis product , aluminum oxide etc such as aluminum methoxide , aluminum ethoxide , aluminum n- propoxide , aluminum iso-propoxide , aluminum n- butoxide , aluminum t-butoxide you can list.

## [0016]

carbonate , inorganic acid salt and chelate compound among these are desirable, furthermore the aluminum acetate , basic aluminum acetate , poly aluminum chloride and aluminum acetylacetone especially are desirable even among these.

## [0017]

本発明のアルミニウムないしアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.001~0.05モル%が好ましく、さらに好ましくは、0.005~0.02モル%である。

使用量が0.001モル%未満であると触媒活性が十分に発揮されない場合があり、使用量が0.05モル%以上になると、熱安定性や熱酸化安定性の低下、アルミニウムに起因する異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。

この様にアルミニウム成分の添加量が少なくても本発明の重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。

その結果、熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色が低減される。

#### [0018]

本発明のリン化合物としては、特に限定はされないが、リン酸ならびにトリメチルリン酸、トリエチルリン酸、フェニルリン酸、トリフェニルリン酸等のリン酸エステル、亜リン酸ならびにトリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスファイト等の亜リン酸エステルなどが挙げられる。

#### [0019]

本発明のより好ましいリン化合物は、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

これらのリン化合物を含有することでポリエステルの熱安定性等の物性が改善する効果に加えて、ポリエステルの重合時に、これらのリン化合物を本発明のアルミニウム化合物と共存して用いることで触媒活性の向上効果が見られる。

これらの中でも、ホスホン酸系化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

As aluminum of this invention or amount used of aluminum compound , 0.001 - 0.05 mole % are desirable vis-a-vis dicarboxylic acid of polyester which is acquiredand number of moles of all constituent unit unit of polybasic carboxylic acid or other carboxylic acid component , furthermore it is a preferably , 0.005~0.02mole % .

When amount used is under 0.001 mole % , when there are times when the catalytic activity is not shown in fully , amount used becomes 0.05 mole % or more , whenoccurrence of foreign matter which originates in decrease and aluminum of thermal stability and thermal oxidation stability and increase of coloration become problem it occurs.

this way addition quantity of aluminum component being little, polymerization catalyst of the this invention has feature which is large to point which shows the sufficient catalytic activity .

As a result, thermal stability and thermal oxidation stability are superior, foreign matter and thecoloration which originate in aluminum are decreased.

#### [0018]

As phosphorus compound of this invention , especially limitation is not done. phosphoric acid and trimethyl phosphate , triethyl phosphate , phenyl phosphoric acid , triphenyl phosphate or other phosphate ester , phosphorous acid and trimethyl phosphite , triethyl phosphite , triphenyl phosphite , tris (2 and 4 -di-t-butyl phenyl ) phosphite , tetrakis (2 and 4 -di-t-butyl phenyl ) you can list 4 and 4' -biphenylene di phosphite or other phosphite ester etc.

#### [0019]

phosphorus compound where this invention is more desirable is phosphorus compound of at least one kind which is chosen from group which consists of phosphonic acid compound , phosphinic acid compound , phosphine oxide compound , phosphinic acid compound , phosphinous acid compound , phosphine compound .

When polymerizing polyester , you can see improved effect of catalytic activity by thefact that coexisting with aluminum compound of this invention , it uses these phosphorus compound in addition to effect which thermal stability or other property of polyester improves by thefact that these phosphorus compound are contained.

When phosphonic acid compound is used, improved effect of property improvement effect and catalytic activity isdesirable largely even among these.

When compound which possesses aromatic ring structure is used improved effect of the property improvement effect and catalytic activity is desirable largely even in phosphorus

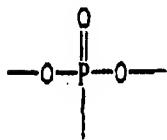
性の向上効果が大きく好ましい。

【0020】

本発明で言うホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式(化1)~(化6)で表される構造を有する化合物のことを言う。

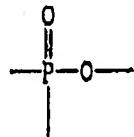
【0021】

【化1】



【0022】

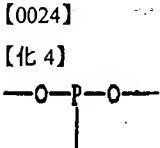
【化2】



【0023】

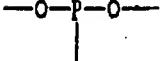


【化3】



【0024】

【化4】



【0025】

【化5】

compound which you inscribed.

【0020】

phosphonic acid compound, phosphinic acid compound, phosphine oxide compound, phosphinic acid compound, phosphinous acid compound, phosphine compound as it is called in the this invention respective below-mentioned Formula (Chemical Formula 1) (Chemical formula 1) - is compound sawwhich possesses structure which is displayed with (Chemical Formula 6).

【0021】

[Chemical Formula 1]

【0022】

[Chemical Formula 2]

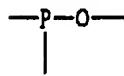
[Chemical Formula 3]

【0024】

[Chemical Formula 4]

【0025】

[Chemical Formula 5]



【0026】

【化 6】



【0027】

本発明のホスホン酸系化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルなどが挙げられる。

本発明のホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。

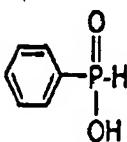
本発明のホスフィノキサイド系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィノキサイド、メチルジフェニルホスフィノキサイド、トリフェニルホスフィノキサイドなどが挙げられる。

【0028】

ホスフィン酸系化合物、ホスフィノキサイド系化合物、亞ホスホン酸系化合物、亞ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物の中では、本発明のリン化合物としては、下記式(化 7)~(化 12)で表される化合物が好ましい。

【0029】

【化 7】



【0030】

【化 8】

【0026】

[Chemical Formula 6]

【0027】

As phosphonic acid compound of this invention , you can list for example dimethyl methylphosphonate , diphenyl methylphosphonate , dimethyl phenylphosphonate , diethyl phenyl phosphonate , diphenyl phenylphosphonate , benzyl phosphonic acid dimethyl , benzyl phosphonic acid diethyl etc.

As phosphinic acid compound of this invention , you can list for example diphenylphosphine acid , diphenylphosphine acid methyl , diphenylphosphine phenyl oxide , phenyl phosphinic acid , phenyl phosphinic acid methyl , phenyl phosphinic acid phenyl etc.

As phosphine oxide compound of this invention , you can list for example diphenylphosphine oxide , methyl diphenylphosphine oxide , triphenyl phosphine oxide etc.

【0028】

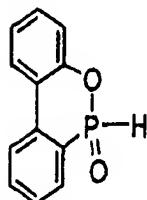
In phosphinic acid compound , phosphine oxide compound , phosphinic acid compound , phosphinous acid compound , phosphine compound , below-mentioned formula (Chemical Formula 7)-compound which is displayed with (Chemical Formula 12 ) is desirable as phosphorus compound of this invention .

【0029】

[Chemical Formula 7]

【0030】

[Chemical Formula 8]

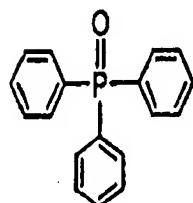


【0031】

【化 9】

[0031]

[Chemical Formula 9]

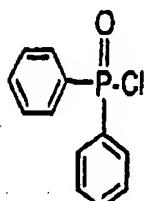


【0032】

【化 10】

[0032]

[Chemical Formula 10]

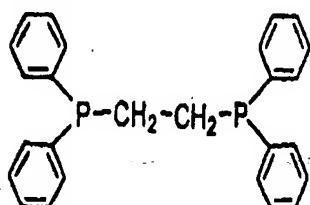


【0033】

【化 11】

[0033]

[Chemical Formula 11]

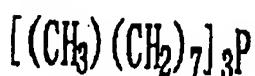


【0034】

【化 12】

[0034]

[Chemical Formula 12]



【0035】

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する物質

[0035]

When compound which possesses aromatic ring structure is

する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

## 【0036】

また、本発明のリン化合物としては、下記一般式(化 13)~(化 15)で表される化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が特に大きく好ましい。

## 【0037】

## 【化 13】



## 【0038】

## 【化 14】



## 【0039】

## 【化 15】



## 【0040】

(式(化 13)~(化 15)中、R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。)

## 【0041】

本発明のリン化合物としては、上記式(化 13)~(化 15)中、R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>が芳香環構造を有する基である化合物がとくに好ましい。

used improved effect of the property improvement effect and catalytic activity is desirable largely even in phosphorus compound which you inscribed.

## 【0036】

In addition, when below-mentioned General Formula (Chemical Formula 13) - compound which is displayed with (Chemical Formula 15) is used as phosphorus compound of this invention, improved effect of property improvement effect and catalytic activity especially is desirable largely.

## 【0037】

## [Chemical Formula 13]

## 【0038】

## [Chemical Formula 14]

## 【0039】

## [Chemical Formula 15]

## 【0040】

(Formula (Chemical Formula 13) - in (Chemical Formula 15), R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of the hydrogen, carbon number 1~50 in respective independence. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50 in respective independence. However, hydrocarbon group may include cyclohexyl or other alicyclic structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure.)

## 【0041】

As phosphorus compound of this invention, above Formula (Chemical Formula 13) - in (Chemical Formula 15), compound which is a group where R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> has

## 【0042】

本発明のリン化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフイン酸、ジフェニルホスフイン酸メチル、ジフェニルホスフイン酸フェニル、フェニルホスフイン酸、フェニルホスフイン酸メチル、フェニルホスフイン酸フェニル、ジフェニルホスフインオキサイド、メチルジフェニルホスフインオキサイド、トリフェニルホスフインオキサイドなどが挙げられる。

これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルがとくに好ましい。

## 【0043】

上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてリンの金属塩化合物がとくに好ましい。

リンの金属塩化合物とは、リン化合物の金属塩であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物の金属塩を用いると本発明の課題であるポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

リン化合物の金属塩としては、モノ金属塩、ジ金属塩、トリ金属塩などが含まれる。

## 【0044】

また、上記したリン化合物の中でも、金属塩の金属部分が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Zn から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

これらのうち、Li、Na、Mg がとくに好ましい。

## 【0045】

本発明のリンの金属塩化合物としては、下記一般式(化 16)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

## 【0046】

## 【化 16】

aromatic ring structure especially is desirable.

## 【0042】

As phosphorus compound of this invention , you can list for example dimethyl methylphosphonate , diphenyl methylphosphonate , dimethyl phenylphosphonate , diethyl phenyl phosphonate , diphenyl phenylphosphonate , benzyl phosphonic acid dimethyl , benzyl phosphonic acid diethyl , diphenylphosphine acid , diphenylphosphine acid methyl , diphenylphosphine phenyl oxide , phenyl phosphinic acid , phenyl phosphinic acid methyl , phenyl phosphinic acid phenyl , diphenylphosphine oxide , methyl diphenylphosphine oxide , triphenyl phosphine oxide etc.

Among these, dimethyl phenylphosphonate , benzyl phosphonic acid diethyl especially is desirable.

## 【0043】

With this invention , metal salt compound of phosphorus especially is desirable even in phosphorus compound which description above is done as phosphorus compound .

If metal salt compound of phosphorus is metal salt of phosphorus compound , especially limitation is not done. When metal salt of phosphonic acid compound is used, property improvement effect of polyester which is a problem of this invention and improved effect of catalytic activity are desirable largely.

As metal salt of phosphorus compound , mono metal salt , di metal salt , tri metal salt etc is included.

## 【0044】

In addition, when metal portion of metal salt , uses those which are selected from Li , Na, K, Be, Mg , Sr, Ba, Mn , Ni , Cu , Zn , improved effect of catalytic activity is desirable largely even in phosphorus compound which was inscribed.

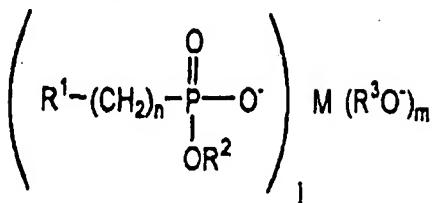
Among these, Li , Na, Mg especially is desirable.

## 【0045】

As metal salt compound of phosphorus of this invention , when at least one kind which is selected from compound which is displayed with below-mentioned General Formula (Chemical Formula 16 ) is used improved effect of property improvement effect and catalytic activity is desirable largely.

## 【0046】

## [Chemical Formula 16]



## 【0047】

(式(化16)中、R<sup>1</sup>は水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。R<sup>2</sup>は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。R<sup>3</sup>は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。lは1以上の整数、mは0または1以上の整数を表し、l+mは4以下である。Mは(l+m)値の金属カチオンを表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

## 【0048】

上記のR<sup>1</sup>としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンシリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。

上記のR<sup>2</sup>としては例えは、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHで表される基などが挙げられる。

R<sup>3</sup>O<sup>-</sup>としては例えは、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

## 【0049】

上記一般式(化16)で表される化合物の中でも、下記一般式(化17)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

## 【0050】

## 【化17】

## 【0047】

(In type (Chemical Formula 16), R<sup>1</sup> displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of the hydrogen, carbon number 1~50. R<sup>2</sup> displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50. R<sup>3</sup> displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group or carbonyl of hydrogen, carbon number 1~50. As for l as for integer, m of l or more integer of 0 or 1 or more is displayed, l+m is 4 or less. M displays metal cation of (l+m) value. n displays integer of 1 or more. hydrocarbon group may include [shikirohekishiru] or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure.)

## 【0048】

As above-mentioned R<sup>1</sup>, you can list for example phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 9-anthryl, 4-biphenyl, 2-biphenyl etc.

aliphatic group, phenyl group, naphthyl group, of for example hydrogen, methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, n-butyl group, s-butyl group, t-butyl group, long chain you can list phenyl group which is substituted and group etc which is displayed with naphthyl group, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH as above-mentioned R<sup>2</sup>.

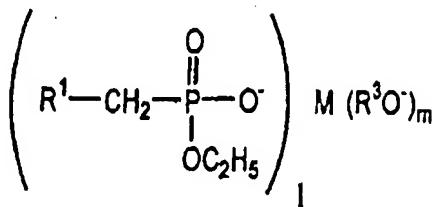
You can list for example hydroxide ion, alcoholate ion, acetate ion and acetylacetone ion etc as R<sup>3</sup>O<sup>-</sup>.

## 【0049】

at least one kind which is selected from compound which is displayed with the below-mentioned General Formula (Chemical Formula 17) is used even in compound which is displayed with above-mentioned General Formula (Chemical Formula 16) it is desirable.

## 【0050】

## [Chemical Formula 17]



## 【0051】

(式(化17)中、 $\text{R}^1$ は水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 $l$ は1以上の整数、 $m$ は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 $\text{M}$ は( $l+m$ )値の金属カチオンを表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

## 【0052】

上記の $\text{R}^1$ としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。

$\text{R}^3\text{O}^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

## 【0053】

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

## 【0054】

上記式(化17)の中でも、 $\text{M}$ が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

## 【0055】

本発明のリンの金属塩化合物としては、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、カリウム[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(2-ナフチル)メチ

## 【0051】

(In type (Chemical Formula 17),  $\text{R}^1$  displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of the hydrogen, carbon number 1~50.  $\text{R}^3$  displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group or carbonyl of hydrogen, carbon number 1~50. As for  $l$  as for integer,  $m$  of 1 or more integer of 0 or 1 or more is displayed,  $l+m$  is 4 or less.  $\text{M}$  displays metal cation of ( $l+m$ ) value. hydrocarbon group may include [shikirohekipishiru] or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure.)

## 【0052】

As above-mentioned  $\text{R}^1$ , you can list for example phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 9-anthryl, 4-biphenyl, 2-biphenyl etc.

You can list for example hydroxide ion, alcoholate ion, acetate ion and acetylacetone ion etc as  $\text{R}^3\text{O}^-$ .

## 【0053】

When compound which possesses aromatic ring structure is used improved effect of the property improvement effect and catalytic activity is desirable largely even in phosphorus compound which you inscribed.

## 【0054】

When  $\text{M}$ , uses those which are selected from Li, Na, K, Be, Mg, Sr, Ba, Mn, Ni, Cu, Zn, the improved effect of catalytic activity is desirable largely even in above Formula (Chemical Formula 17).

Among these, Li, Na, Mg especially is desirable.

## 【0055】

As metal salt compound of phosphorus of this invention, lithium [(1-naphthyl)methylphosphonic acid ethyl], sodium [(1-naphthyl)methylphosphonic acid ethyl], magnesium bis [(1-naphthyl)methylphosphonic acid ethyl], potassium [(2-naphthyl)methylphosphonic acid ethyl], magnesium bis [(2-naphthyl)methylphosphonic acid

ルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベリリウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ストロンチウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、マンガンビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]、ナトリウム[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-クロロベンジルホスホン酸フェニル]、マグネシウムビス[4-クロロベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、マグネシウムビス[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、フェニルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[フェニルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[フェニルホスホン酸エチル]などが挙げられる。

これらの中で、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]がとくに好みしい。

#### 【0056】

上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物として P-OH 結合を少なくとも一つ有するリン化合物がとくに好みしい。

これらのリン化合物を含有することでポリエステルの物性改善効果がとくに高まることに加えて、ポリエステルの重合時に、これらのリン化合物を本発明のアルミニウム化合物と共に用いることで触媒活性の向上効果が大きく見られる。

P-OH 結合を少なくとも一つ有するリン化合物とは、分子内に P-OH を少なくとも一つ有するリン化合物であれば特に限定はされない。

これらのリン化合物の中でも、P-OH 結合を少なくとも一つ有するホスホン酸系化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好みしい。

#### 【0057】

ethyl], lithium [benzyl phosphonic acid ethyl], sodium [benzyl phosphonic acid ethyl], magnesium bis [benzyl phosphonic acid ethyl], beryllium bis [benzyl phosphonic acid ethyl], strontium bis [benzyl phosphonic acid ethyl], manganese bis [benzyl phosphonic acid ethyl], benzyl phosphonic acid sodium, magnesium bis [benzyl phosphonic acid], sodium [(9-anthryl) methylphosphonic acid ethyl], magnesium bis [(9-anthryl) methylphosphonic acid ethyl], sodium [4-hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], magnesium bis [4-hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], sodium [4-chloro benzyl phosphonic acid phenyl], magnesium bis [4-chloro benzyl phosphonic acid ethyl], sodium [4-amino benzyl phosphonic acid methyl], magnesium bis [4-amino benzyl phosphonic acid methyl], phenyl phosphonic acid sodium, magnesium bis [phenyl phosphonic acid ethyl], you can list zinc bis [phenyl phosphonic acid ethyl] etc.

Among these, lithium [(1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], sodium [(1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], magnesium bis [(1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], lithium [benzyl phosphonic acid ethyl], magnesium bis [benzyl phosphonic acid ethyl], benzyl phosphonic acid sodium, magnesium bis [benzyl phosphonic acid] especially is desirable.

#### 【0056】

With this invention, phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection especially is desirable even in phosphorus compound which the description above is done as phosphorus compound.

When polymerizing polyester, you can see improved effect of catalytic activity largely by fact that coexisting with aluminum compound of this invention, it uses these phosphorus compound in addition to property improvement effect of polyester especially increasing by fact that these phosphorus compound are contained.

phosphorus compound which if at least one it possesses P-OH connection is the phosphorus compound which at least one it possesses P-OH in intramolecular, especially limitation is not done.

When phosphonic acid compound which at least one it possesses P-OH connection is used, property improvement effect of polyester and improved effect of catalytic activity are desirable largely even in these phosphorus compound.

#### 【0057】

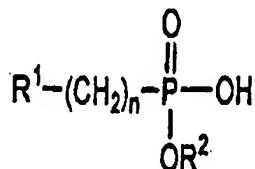
上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

## 【0058】

本発明の P-OH 結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、下記一般式(化 18)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

## 【0059】

## 【化 18】



## 【0060】

(式(化 18)中、R<sup>1</sup>は水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。R<sup>2</sup>は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。n は 1 以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分歧構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

## 【0061】

上記の R<sup>1</sup> としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。

上記の R<sup>2</sup> としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH で表される基などが挙げられる。

## 【0062】

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

When compound which possesses aromatic ring structure is used improved effect of the property improvement effect and catalytic activity is desirable largely even in phosphorus compound which you inscribed.

## 【0058】

When at least one kind which is selected from compound which is displayed with below-mentioned General Formula (Chemical Formula 18) as phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection of this invention, is used improved effect of the property improvement effect and catalytic activity is desirable largely.

## 【0059】

## [Chemical Formula 18]

## 【0060】

(In type (Chemical Formula 18), R<sup>1</sup> displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of the hydrogen, carbon number 1~50. R<sup>2</sup> displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50. n displays integer of 1 or more. hydrocarbon group may include [shikirohekishiru] or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure.)

## 【0061】

As above-mentioned R<sup>1</sup>, you can list for example phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 9-anthryl, 4-biphenyl, 2-biphenyl etc.

aliphatic group, phenyl group, naphthyl group, of for example hydrogen, methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, n-butyl group, s-butyl group, t-butyl group, long chain you can list phenyl group which is substituted and group etc which is displayed with naphthyl group, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH as above-mentioned R<sup>2</sup>.

## 【0062】

When compound which possesses aromatic ring structure is used improved effect of the property improvement effect and catalytic activity is desirable largely even in phosphorus

性の向上効果が大きく好ましい。

## 【0063】

本発明のP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、(1-ナフチル)メチルホスホン酸、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸、(9-アンシリル)メチルホスホン酸エチル、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、2-メチルベンジルホスホン酸エチル、4-クロロベンジルホスホン酸フェニル、4-アミノベンジルホスホン酸メチル、4-メキシベンジルホスホン酸エチルなどが挙げられる。

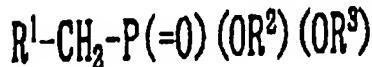
これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチルがとくに好ましい。

## 【0064】

本発明の好ましいリン化合物としては、化学式(化19)であらわされるリン化合物が挙げられる。

## 【0065】

## 【化19】



## 【0066】

(式(化19)中、R<sup>1</sup>は炭素数1~49の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1~49の炭化水素基を表し、R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分歧構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

## 【0067】

また、更に好ましくは、化学式(化19)中のR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>の少なくとも一つが芳香環構造を含む化合物である。

## 【0068】

これらのリン化合物の具体例を以下に示す。

## 【0069】

compound which you inscribed.

## 【0063】

You can list (1-naphthyl)methylphosphonic acid ethyl, (1-naphthyl)methylphosphonic acid, (2-naphthyl)methylphosphonic acid ethyl, benzyl phosphonic acid ethyl, benzyl phosphonic acid, (9-anthryl)methylphosphonic acid ethyl, 4-hydroxybenzyl phosphonic acid ethyl, 2-methylbenzyl phosphonic acid ethyl, 4-chlorobenzyl phosphonic acid phenyl, 4-amino benzyl phosphonic acid methyl, 4-methoxybenzyl phosphonic acid ethyl etc as phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection of this invention.

Among these, (1-naphthyl)methylphosphonic acid ethyl, benzyl phosphonic acid ethyl especially is desirable.

## 【0064】

You can list phosphorus compound which is displayed with Chemical Formula (Chemical Formula 19) as the phosphorus compound where this invention is desirable.

## 【0065】

## 【Chemical Formula 19】

## 【0066】

(In type (Chemical Formula 19), R<sup>1</sup> displays hydrocarbon group of carbon number 1~49 which includes hydrocarbon group, or hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of carbon number 1~49, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50 in respective independence. hydrocarbon group may include alicyclic structure and branched structure and aromatic ring structure.)

## 【0067】

In addition, furthermore it is a compound to which at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> in preferably, Chemical Formula (Chemical Formula 19) includes aromatic ring structure.

## 【0068】

embodiment of these phosphorus compound is shown below.

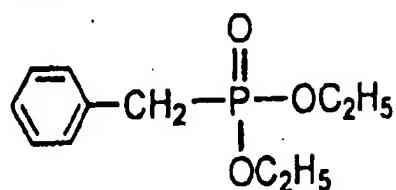
## 【0069】

JP2003306537A

2003-10-31

【化 20】

[Chemical Formula 20]



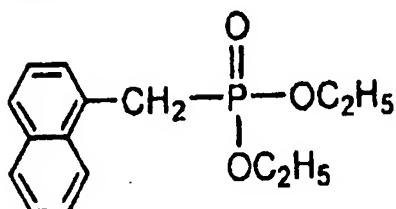
BPADE

【0070】

[0070]

【化 21】

[Chemical Formula 21]



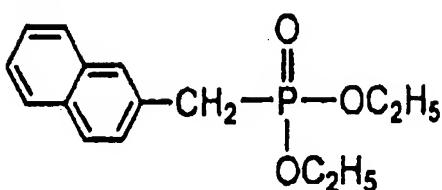
NMPA

【0071】

[0071]

【化 22】

[Chemical Formula 22]



2-NMPA

【0072】

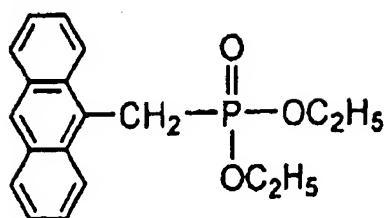
[0072]

JP2003306537A

2003-10-31

【化 23】

[Chemical Formula 23]



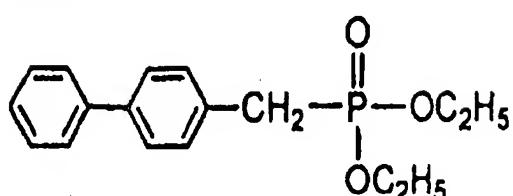
### AMPA

【0073】

[0073]

【化 24】

[Chemical Formula 24]



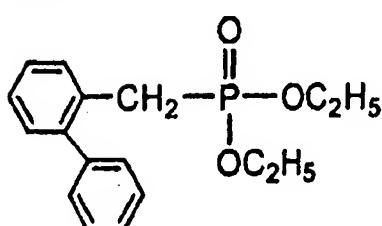
### 4PBPADE

【0074】

[0074]

【化 25】

[Chemical Formula 25]



### 2PBPADE

【0075】

[0075]

また、本発明のリン化合物は、分子量が大きいものの方が重合時に留去されにくいため効果が大きく好ましい。

## 【0076】

本発明のリン化合物は、フェノール部を同一分子内に有するリン化合物であることが好ましい。

フェノール部を同一分子内に有するリン化合物を含有することでポリエステルの物性改善効果が高まることに加えて、ポリエステルの重合時にフェノール部を同一分子内に有するリン化合物を用いることで触媒活性を高める効果がより大きく、従ってポリエステルの生産性に優れる。

## 【0077】

フェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、フェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、フェノール部を同一分子内に有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

これらの中でも、一種または二種以上のフェノール部を同一分子内に有するホスホン酸系化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

## 【0078】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、下記一般式(化 26)~(化 28)で表される化合物が好ましい。

## 【0079】

## 【化 26】



## 【0080】

## 【化 27】

In addition, as for phosphorus compound of this invention, those where molecular weight is large damage to be removed when polymerizing difficult and effect is desirable largely.

## [0076]

phosphorus compound of this invention is phosphorus compound which possesses phenol section inside same molecule, it is desirable .

Effect which raises catalytic activity by fact that phosphorus compound which when polymerizing polyester possesses phenol section inside same molecule in addition to property improvement effect of polyester increasing by fact that phosphorus compound which possesses phenol section inside same molecule is contained, is used to be larger, therefore it is superior in productivity of polyester .

## [0077]

If it is a phosphorus compound which possesses phenol structure as phosphorus compound which possesses phenol section inside same molecule , especially limitation is not done. When compound of one, two or more kinds which is chosen is used from group which possesses phenol section inside same molecule , consists of the phosphonic acid compound , phosphinic acid compound , phosphine oxide compound , phosphinic acid compound , phosphinous acid compound , phosphine compound property improvement effect of polyester and improved effect of catalytic activity are desirable largely.

When phosphonic acid compound which possesses phenol section of one, two or more kinds inside same molecule is used property improvement effect of polyester and improved effect of the catalytic activity especially are desirable largely even among these.

## [0078]

Below-mentioned General Formula (Chemical Formula 26) - compound which is displayed with the (Chemical Formula 28) is desirable as phosphorus compound which possesses phenol section of the this invention inside same molecule .

## [0079]

[Chemical Formula 26]

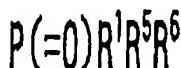
## [0080]

[Chemical Formula 27]



[0081]

【化 28】



[0082]

(式(化 26)~(化 28)中、 $R^1$  はフェノール部を含む炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール部を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。 $R^4, R^5, R^6$  はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。 $R^2$  と  $R^4$  の末端どうしは結合していてもよい。)

[0081]

[Chemical Formula 28]

[0082]

(Formula (Chemical Formula 2 6 ) - in (Chemical Formula 2 8 ),  $R^{<sup>1</sup>}$  displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group or other substituent and phenol section of carbon number 1~50 which includes phenol section.  $R^{<sup>4</sup>}$ ,  $R^{<sup>5</sup>}$ ,  $R^{<sup>6</sup>}$  displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group or other substituent of hydrogen , carbon number 1~50 in respectiveindependence.  $R^{<sup>2</sup>}$ ,  $R^{<sup>3</sup>}$  displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or alkoxy group or other substituent of hydrogen , carbon number 1~50 in respective independence. However, hydrocarbon group may include branched structure and cyclohexyl or other alicyclic structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure . It is possible to connect end of  $R^{<sup>2</sup>}$  and  $R^{<sup>4</sup>}$ . )

[0083]

You can list for example p- hydroxyphenyl phosphonic acid , p- hydroxyphenyl phosphonic acid dimethyl , p- hydroxyphenyl phosphonic acid diethyl , p- hydroxyphenyl phosphonic acid biphenyl , bis (p- hydroxyphenyl ) phosphinic acid , bis (p- hydroxyphenyl ) phosphinic acid methyl , bis (p- hydroxyphenyl ) phosphinic acid phenyl , p- hydroxyphenyl phenyl phosphinic acid , p- hydroxyphenyl phenyl phosphinic acid methyl , p- hydroxyphenyl phenyl phosphinic acid phenyl , p- hydroxyphenyl phosphinic acid , p- hydroxyphenyl phosphinic acid methyl , p- hydroxyphenyl phosphinic acid phenyl , bis (p- hydroxyphenyl ) phosphine oxide , tris (p- hydroxyphenyl ) phosphine oxide , bis (p- hydroxyphenyl ) methyl phosphine oxide , and below-mentioned formula (Chemical Formula 2 9 ) - compound etc which isdisplayed with (Chemical Formula 3 2 ) as phosphorus compound which possesses phenol sectionof this invention inside same molecule .

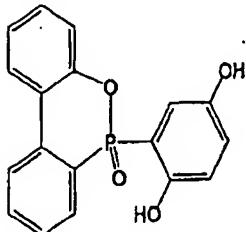
[0083]

本発明のフェノール部を同一分子内に有するりん化合物としては、例えば、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、トリス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メチルホスフィンオキサイド、および下記式(化 29)~(化 32)で表される化合物などが挙げられる。

これらのうちで、下記式(化 31)で表される化合物および p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチルがとくに好ましい。

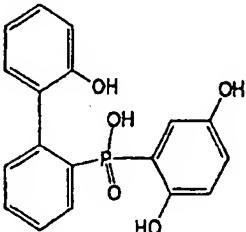
【0084】

【化 29】



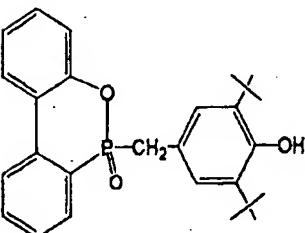
【0085】

【化 30】



【0086】

【化 31】



【0087】

【化 32】

Among these, compound and p- hydroxyphenyl phosphonic acid dimethyl which are displayed with thebelow-mentioned type (Chemical Formula 31 ) especially are desirable.

[0084]

[Chemical Formula 29]

[0085]

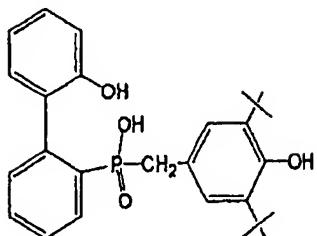
[Chemical Formula 30]

[0086]

[Chemical Formula 31]

[0087]

[Chemical Formula 32]



【0088】

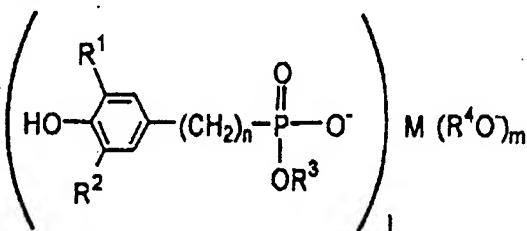
上記の式(化 31)にて示される化合物としては、SANKO-220(三光株式会社製)があり、使用可能である。

【0089】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化 33)で表される特定のリンの金属塩化合物から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

【0090】

【化 33】



【0091】

((式(化 33)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~30 の炭化水素基を表す。R<sup>3</sup> は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。R<sup>4</sup> は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。R<sup>4</sup>O としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトニアイオンなどが挙げられる。l は 1 以上の整数、m は 0 または 1 以上の整数を表し、l+m は 4 以下である。M は (l+m) 値の金属カチオンを表す。n は 1 以上の整数を表す。炭化水素基はシキロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてよい。))

【0088】

There is a SANKO-220 (Sanko KK make) as compound which is shown with the above-mentioned type (Chemical Formula 31), it is a usable .

【0089】

at least one kind which is selected from metal salt compound of specific phosphorus which is displayed with below-mentioned General Formula (Chemical Formula 33) especially is desirable even in phosphorus compound which possesses phenol section of this invention inside same molecule .

【0090】

【Chemical Formula 33】

【0091】

(In type (Chemical Formula 33), R<sup>1</sup> displays hydrocarbon group of hydrogen, carbon number 1~30 in the respective independence. R<sup>2</sup> displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50. R<sup>3</sup> displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group or carbonyl of hydrogen, carbon number 1~50. You can list for example hydroxide ion, alcoholate ion, acetate ion and acetylacetone ion etc as R<sup>4</sup>O. As for l as for integer, m of l or more integer of 0 or 1 or more is displayed, l+m is 4 or less. M displays metal cation of (l+m) value. n displays integer of 1 or more. hydrocarbon group may include [shikirohekishiru] or other alicyclic structure and branched

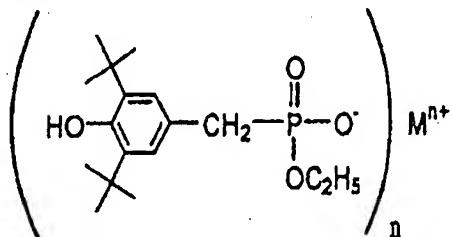
よい。))

## 【0092】

これらの中でも、下記一般式(化 34)で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

## 【0093】

## 【化 34】



## 【0094】

(式(化 34)中、M<sup>n+</sup>は n 値の金属カチオンを表す。n は 1,2,3 または 4 を表す。)

## 【0095】

上記式(化 33)または(化 34)の中でも、M が、Li, Na, K, Be, Mg, Sr, Ba, Mn, Ni, Cu, Zn から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

これらのうち、Li, Na, Mg がとくに好ましい。

## 【0096】

本発明の特定のリンの金属塩化合物としては、リチウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、カリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、ベリリウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル]、ストロンチウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、バリウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル]、マンガンビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ニッケルビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、銅ビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[3,5-ジ-tert-ブチル

structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure . )

## 【0092】

at least one kind which is selected from compound which is displayed with thebelow-mentioned General Formula (Chemical Formula 3 4 ) is desirable even among these.

## 【0093】

## 【Chemical Formula 34】

## 【0094】

(In type (Chemical Formula 3 4 ), M<sup>n+</sup> displays metal cation of n-valence . n displays 1, 2 and 3 or 4 . )

## 【0095】

above Formula (Chemical Formula 3 3 ) or, when M, uses those which are selected from Li , Na, K, Be, Mg , Sr, Ba, Mn , Ni , Cu , Zn , improved effect of catalytic activity is desirable largely even in (Chemical Formula 3 4 ).

Among these, Li , Na, Mg especially is desirable.

## 【0096】

As metal salt compound of specific phosphorus of this invention , lithium [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl ], the sodium [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl ], sodium [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ], potassium [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl ], magnesium bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl ], magnesium bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ], the beryllium bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid methyl ], strontium bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl ], barium bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid phenyl ], manganese bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl ], nickel bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl ], the copper bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl ], you can list zinc bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl ] etc.

-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]などが挙げられる。

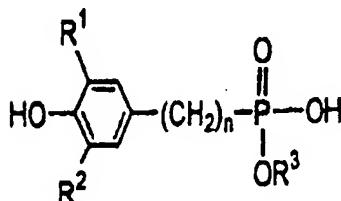
これらの中で、リチウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]がとくに好ましい。

## 【0097】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化 35)で表されるP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

## 【0098】

## 【化 35】



## 【0099】

((式(化 35)中、R¹、R²はそれぞれ独立に水素、炭素数1~30の炭化水素基を表す。R³は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。))

## 【0100】

これらの中でも、下記一般式(化 36)で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

## 【0101】

## 【化 36】

Among these, lithium [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl ], sodium [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl ], magnesium bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl ] especially is desirable.

## 【0097】

at least one kind which is selected from specific phosphorus compound which at least one itpossesses P-OH connection which is displayed with thebelow-mentioned General Formula (Chemical Formula 3 5 ) especially is desirable even in phosphorus compound which possesses phenol section of this invention inside same molecule .

## 【0098】

## 【Chemical Formula 35】

## 【0099】

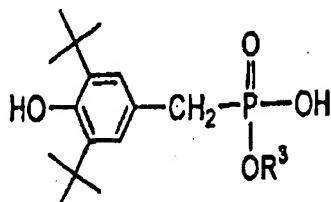
(In type (Chemical Formula 3 5 ), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> displays hydrocarbon group of hydrogen , carbon number 1~30 in therespective independence. R<sup>3</sup> displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or alkoxy group of hydrogen , carbon number 1~50. n displays integer of 1 or more . hydrocarbon group may include [shikirohekishiru ] or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure .)

## 【0100】

at least one kind which is selected from compound which is displayed with thebelow-mentioned General Formula (Chemical Formula 3 6 ) is desirable even among these.

## 【0101】

## 【Chemical Formula 36】



## 【0102】

(式(化 36)中、R<sup>3</sup>は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。炭化水素基はシキロヘキシリ等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

## 【0103】

上記の R<sup>3</sup>としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH で表される基などが挙げられる。

## 【0104】

本発明の P-OH 結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸などが挙げられる。

これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルがとくに好ましい。

## 【0105】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化 37)で表される特定のリン化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物が好ましい。

## 【0106】

## 【化 37】

## 【0102】

(In type (Chemical Formula 3 6 ), R<sup>3</sup> displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or alkoxy group of hydrogen , carbon number 1~50. hydrocarbon group may include [shikirohekipishiru ] or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure . )

## 【0103】

aliphatic group , phenyl group , naphthyl group , of for example hydrogen , methyl group , ethyl group , propyl group , isopropyl group , n- butyl group , s-butyl group , t- butyl group , long chain you can list phenyl group which is substituted and group etc which is displayed with naphthyl group , -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH as above-mentioned R<sup>3</sup>.

## 【0104】

You can list 3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid methyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid isopropyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid phenyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid octadecyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid etc as specific phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection of this invention .

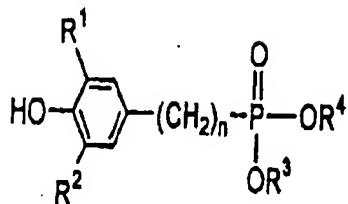
Among these, 3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid methyl especially are desirable.

## 【0105】

phosphorus compound of at least one kind which is chosen from specific phosphorus compound which is displayed with below-mentioned General Formula (Chemical Formula 3 7 ) is desirable even in phosphorus compound which possesses phenol section of this invention inside the same molecule .

## 【0106】

## [Chemical Formula 37]



## 【0107】

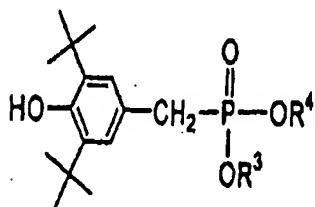
(上記式(化 37)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~30 の炭化水素基を表す。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。 $n$  は 1 以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

## 【0108】

上記一般式(化 37)の中でも、下記一般式(化 38)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が高く好ましい。

## 【0109】

## 【化 38】



## 【0110】

(上記式(化 38)中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

## 【0111】

上記の  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  としては例えば、水素、メチル基、

## 【0107】

(In above Formula (Chemical Formula 37),  $\text{R}^1$  displays hydrocarbon group of hydrogen , carbon number 1~30 in the respective independence.  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or alkoxy group of hydrogen , carbon number 1~50 in respective independence.  $n$  displays integer of 1 or more . hydrocarbon group may include cyclohexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure . )

## 【0108】

When at least one kind which is selected from compound which is displayed with below-mentioned General Formula (Chemical Formula 38) is used property improvement effect of polyester and improved effect of catalytic activity are desirable highly even in the above-mentioned General Formula (Chemical Formula 37).

## 【0109】

## 【Chemical Formula 38】

## 【0110】

(In above Formula (Chemical Formula 38),  $\text{R}^3$  displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or alkoxy group of hydrogen , carbon number 1~50 in respective independence. hydrocarbon group may include cyclohexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure . )

## 【0111】

aliphatic group , phenyl group , naphthyl group , of aliphatic

ブチル基等の短鎖の脂肪族基、オクタデシル等の長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基等の芳香族基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH で表される基などが挙げられる。

## 【0112】

本発明の特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジ-n-ブチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。

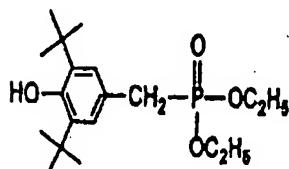
これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルがとくに好ましい。

## 【0113】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、本発明でとくに望ましい化合物は、化学式(化 39)、(化 40)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

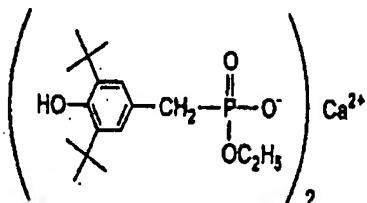
## 【0114】

## 【化 39】



## 【0115】

## 【化 40】



## 【0116】

上記の化学式(化 39)にて示される化合物として

group , octadecyl or other long chain of for example hydrogen , methyl group , butyl group or other short chain you can list phenyl group which is substituted and group etc which is displayed with naphthyl group or other aromatic group , -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH as the above-mentioned R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>.

## 【0112】

As specific phosphorus compound of this invention , you can list 3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid diisopropyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid di-n- butyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid dioctadecyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid biphenyl etc.

Among these, 3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid dioctadecyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid biphenyl especially are desirable.

## 【0113】

Even in phosphorus compound which possesses phenol section of this invention inside same molecule , especially desirable compound Chemical Formula (Chemical Formula 39 ), is the phosphorus compound of at least one kind which is chosen from compound which is displayed with (Chemical Formula 40 ) with this invention .

## 【0114】

## 【Chemical Formula 39】

## 【0115】

## 【Chemical Formula 40】

## 【0116】

Irganox 1222 (Ciba \* special T. chemicals supplied ) is

は、Irganox1222(チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、また化学式(化40)にて示される化合物としてはIrganox1425(チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、使用可能である。

## 【0117】

リン化合物は、ポリエステルの熱安定剤としては知られていたが、これらの化合物を従来の金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、溶融重合を大きく促進することはこれまで知られていなかった。

実際に、ポリエステル重合の代表的な触媒であるアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物あるいはゲルマニウム化合物を重合触媒としてポリエステルを溶融重合する際に、本発明のリン化合物を添加しても、実質的に有用なレベルまで重合が促進されることは認められない。

## 【0118】

本発明の方法に従ってポリエステルを製造する際のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.0001~0.1モル%が好ましく、0.005~0.05モル%であることがさらに好ましい。

## 【0119】

本発明のリン化合物を併用することにより、ポリエステル重合触媒中のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を発揮する触媒が得られる。

リン化合物の添加量が0.0001モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、また0.1モル%を超えて添加すると逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合があり、その低下の傾向は、アルミニウムの使用量等により変化する。

## 【0120】

本発明で使用できる第2金属元素には、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アンチモン、ゲルマニウム、チタン、スズ、コバルト、マンガン、亜鉛、ニオブ、タンタル、タングステン、インジウム、ジルコニウム、ハフニウム、珪素、鉄、ニッケル、ガリウムおよびそれらの化合物などがある。

好ましくは、アンチモン、ゲルマニウム、チタン、マグネシウム、コバルト化合物である。

## 【0121】

marketed as compound which is shown with the above-mentioned Chemical Formula (Chemical Formula 39), Irganox1425 (Ciba \* special T. chemicals supplied ) is marketed as compound which in addition is shown with Chemical Formula (Chemical Formula 40), it is a usable.

## 【0117】

phosphorus compound was known as heat stabilizer of polyester, but using these compound combining with conventional metal-containing polyester polymerization catalyst, it was not known so far that it promotes the melt polymerization largely.

When actually, melt polymerization doing polyester with antimony compound, titanium compound, tin compound or germanium compound which is a representative catalyst of polyester polymerization as polymerization catalyst, adding phosphorus compound of the this invention, polymerization being promoted substantially to useful level is not recognized.

## 【0118】

Following to method of this invention, when producing polyester, 0.0001~0.1 mole % are desirable vis-a-vis number of moles of all constituent unit of the polycarboxylic acid component of polyester which is acquired as amount used of phosphorus compound, they are 0.005~0.05 mole %, furthermore are desirable.

## 【0119】

addition quantity by jointly using phosphorus compound of this invention, as aluminum in the polyester polymerization catalyst being trace, catalyst which shows sufficient catalytic effect is acquired.

When addition quantity of phosphorus compound is under 0.0001 mole %, there are times when addition effect is not shown, in addition exceeding 0.1 mole %, when it adds, conversely decreases there are times when catalytic activity as the polyester polymerization catalyst, tendency of decrease changes with amount used etc of the aluminum.

## 【0120】

lithium, sodium, magnesium, calcium, antimony, germanium, titanium, tin, cobalt, manganese, zinc, niobium, tantalum, tungsten, indium, zirconium, hafnium, silicon, there is iron, nickel, gallium and those compound etc in 2nd metal element which can be used with this invention.

It is a preferably, antimony, germanium, titanium, magnesium, cobalt compound.

## 【0121】

これらの成分の添加が前述のようなポリエステルの特性、加工性、色調など製品に問題を生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重結合時間の短縮による生産性向上させる際に有効であり、好ましい。

ただし、アンチモン化合物は、重合して得られるポリエステル中に残存するアンチモン原子の残存量として 150ppm 以下になることが好ましい。

より好ましくは 100ppm 以下で、さらに好ましくは 50ppm 以下である。

アンチモン原子の残存量が 150ppm より多くなると、金属アンチモンの析出が起こり、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。

添加可能なアンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリオキサイドなどが挙げられ、特に三酸化アンチモンが好ましい。

#### 【0122】

ゲルマニウム化合物は、重合して得られるポリエステル中に残存するゲルマニウム原子の残存量として 30ppm 以下になることが好ましい。

より好ましくは 20ppm 以下であり、さらに好ましくは 10ppm 以下である。

ゲルマニウム原子の残存量として 30ppm より多くなるとコスト的に不利になるため好ましくない。

また、ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、特に二酸化ゲルマニウムが好ましい。

#### 【0123】

チタン化合物は、重合して得られるポリエステル中に残存するチタン原子の残存量として 5ppm 以下になることが好ましい。

より好ましくは 3ppm 以下である。

チタン原子の残存量として 5ppm を超えると重合活性は十分発揮するが、耐熱性および色調の面で問題が生じるため好ましくない。

また、チタン化合物としては、テトラ-n-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-tert-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシリチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネートなどが挙げられ、特にテト

Coexisting in product inside range of addition quantity which such as characteristic , fabricability , color of polyester addition of these component aforementioned way does not cause problem to use, it is desirable productivity being effectiveto occasion where it improves with shortening condensation polymerization time .

However, antimony compound , polymerizing, 150 ppm or less ago as residual amount of the antimony atom which remains in polyester which is acquired, it is desirable.

With more preferably 100ppm or less , furthermore it is a preferably 50ppm or less .

When it becomes [anchimon ] atomic atom existence residual amount 50ppm many, metal metal antimony coming out happens, in order jp11 \* mildew thing foreign matter rawto do in [poriesutru ], is not desirable.

As addition possible antimony compound , you can list antimony trioxide , antimony pentoxide , antimony acetate , [anchimonguriokisaido ] etc, theespecially antimony trioxide is desirable.

#### 【0122】

germanium compound , polymerizing, 30 ppm or less ago as residual amount of germanium atom whichremains in polyester which is acquired, it is desirable .

With more preferably 20ppm or less , furthermore it is a preferably 10ppm or less .

When it becomes more than 30 ppm , as residual amount of germanium atom becausein cost it becomes disadvantageous, it is not desirable.

In addition, you can list germanium dioxide , germanium tetrachloride etc as germanium compound , especially germanium dioxide is desirable.

#### 【0123】

titanium compound , polymerizing, 5 ppm or less ago as residual amount of titanium atom whichremains in polyester which is acquired, it is desirable .

It is a more preferably 3ppm or less .

When it exceeds 5 ppm , as residual amount of titanium atom fully you show polymerization activity , but because problem occurs in aspect of heat resistance and color , it is not desirable.

In addition, you can list tetra -n- propyl titanate , tetraisopropyl titanate , tetra -n- butyl titanate , tetra isobutyl titanate , tetra -t- butyl titanate , tetra cyclohexyl titanate , tetra phenyl titanate , tetra benzyl titanate etc as titanium compound , especially tetrabutyl titanate is desirable.

ラブチルチタネットが好ましい。

【0124】

マグネシウム化合物は、重合して得られるポリエステル中に残存するマグネシウム原子の残存量として 30 ppm 以下になることが好ましい。

より好ましくは 20ppm 以下である。

マグネシウム原子の残存量として 30 ppm を超えると重合活性は十分発揮するが、異物の問題が発生し好ましくない。

[0125]

コバルト化合物は、重合して得られるポリエスチル中に残存するコバルト原子の残存量として10ppm以下になることが好ましい。

より好ましくは 5ppm 以下であり、さらに好ましくは 3ppm 以下である。

10ppm を超えると触媒活性は向上するが、得られたポリエステルの耐熱性が低下するため好ましくない。

[0126]

本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

【0127】

[0124]

magnesium compound, polymerizing, 30 ppm or less ago as residual amount of magnesium atom which remains in polyester which is acquired, it is desirable.

It is more preferably 20 ppm or less.

When it exceeds 30 ppm , as residual amount of magnesium atom fully you show polymerization activity , but problem of foreign matter occurs and is not desirable.

[0125]

cobalt compound, polymerizing, 10 ppm or less ago as residual amount of cobalt atom which remains in polyester which is acquired, it is desirable.

With more preferably 5ppm or less , furthermore it is a preferably 3ppm or less .

When it exceeds 10 ppm , catalytic activity improves, but because heat resistance of polyester which is acquired decreases it is not desirable.

[0126]

polyester saying to this invention , those which consist of one, two or more kinds which is chosen from polyhydric alcohol which includes one, two or more kinds and glycol which are chosen from polybasic carboxylic acid and these ester-forming derivative which include dicarboxylic acid . Or those which consist of hydroxycarboxylic acid and these ester-forming derivative . Or it means that it consists of cyclic ester .

[0127]

As dicarboxylic acid , saturated aliphatic dicarboxylic acid which is illustrated to oxalic acid , malonic acid , succinic acid , glutaric acid , adipic acid , pimelic acid , suberic acid , azelaic acid , sebacic acid , decanedicarboxylic acid , dodecane dicarboxylic acid , tetradecane dicarboxylic acid , hexadecane dicarboxylic acid , 1, 3- cyclobutane dicarboxylic acid , 1, 3- cyclopentane dicarboxylic acid , 1, 2- cyclohexane dicarboxylic acid , 1, 3- cyclohexane dicarboxylic acid , 1, 4- cyclohexane dicarboxylic acid , 2, 5 [noruborunanjikarubon ] acid , dimer acid etc or unsaturated aliphatic dicarboxylic acid which is illustrated to these ester-forming derivative , fumaric acid , maleic acid , itaconic acid etc or aromatic dicarboxylic acid which is illustrated to these ester-forming derivative , orthophthalic acid , isophthalic acid , terephthalic acid , 5 [ ] (alkali metal ) sulfo isophthalic acid , diphenic acid , 1, 3- naphthalenedicarboxylic acid , 1, 4- naphthalenedicarboxylic acid , 1, 5 [nafutarenjikarubon ] acid , 2, 6 [nafutarenjikarubon ] acid , 2, 7 [nafutarenjikarubon ] acid , 4, 4' [bifenirujikarubon ] acid , 4, 4' [bifenirusuruhonjikarubon ]

ポン酸、4、4'—ビフェニルジカルボン酸、4、4'—ビフェニルスルホンジカルボン酸、4、4'—ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2—ビス(フェノキシ)エタン—p,p'—ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

## 【0128】

これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2,6—ナフタレンジカルボン酸が、得られるポリエステルの物性等の点で好ましく、必要に応じて他のジカルボン酸を構成成分とする。

## 【0129】

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3、4、3'、4'—ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

## 【0130】

グリコールとしてはエチレングリコール、1,2—プロピレングリコール、1,3—プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2—ブチレングリコール、1,3—ブチレングリコール、2,3—ブチレングリコール、1,4—ブチレングリコール、1,5—ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6—ヘキサンジオール、1,2—シクロヘキサンジオール、1,3—シクロヘキサンジオール、1,4—シクロヘキサンジオール、1,2—シクロヘキサンジメタノール、1,3—シクロヘキサンジメタノール、1,4—シクロヘキサンジメタノール、1,4—シクロヘキサンジエタノール、1,10—デカメチレンジコール、1,12—ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレンジコール、ポリテトラメチレンジコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'—ジヒドロキシビスフェノール、1,4—ビス(β—ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4—ビス(β—ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p—ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p—ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p—ヒドロキシフェニル)メタン、1,2—ビス(p—ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5—ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられる。

## 【0131】

acid , 4, 4' [bifenirueeterujikarubon ] acid , 1, 2- bis (phenoxy ) [etann ] p, p' [jikarubon ] acid , [pamoin ] acid , anthracene dicarboxylic acid etc or you canlist these ester-forming derivative .

## 【0128】

Inside terephthalic acid and naphthalenedicarboxylic acid of these dicarboxylic acid especially 2 and 6 [nafutarenjikarubon ] acid , are desirable in property or other point of polyester which is acquireddesignate according to need other dicarboxylic acid as ingredient .

## 【0129】

As polybasic carboxylic acid other than these dicarboxylic acid , you can list ethane tricarboxylic acid , propane tricarboxylic acid , butane tetracarboxylic acid , pyromellitic acid , trimellitic acid , trimesic acid , 3, 4 , 3', 4' [bifenirutetorakarubon ] acid , and these ester-forming derivative etc.

## 【0130】

As glycol ethyleneglycol , 1, 2 [puropirengurikooru ] , 1 and 3 [puropirengurikooru ] , diethylene glycol , triethylene glycol , 1, 2 [buchirengurikooru ] , 1 and 3 [buchirengurikooru ] , 2 and3 [buchirengurikooru ] , 1 and 4 -butylene glycol , 1, 5 [pentanjioru ] , neopentyl glycol , 1, 6 [hekisanjioo ] jp11 , 1, 2- cyclohexanediol , 1, 3- cyclohexanediol , 1, 4- cyclohexanediol , 1, 2- cyclohexane dimethanol , 1, 3- cyclohexane dimethanol , 1, 4- cyclohexane dimethanol , 1, 4- cyclohexane diethanol , 1, 10 [dekamechirengurikooru ] , aliphatic glycol , hydroquinone , 4, 4' which isillustrated to 1 and 12 -dodecanediol , polyethylene glycol , poly trimethylene glycol , polytetramethylene glycol etc [jihidorokishibisufenooru ] , 1 and 4 -bis (;be -hydroxy ethoxy ) benzene , 1, 4- bis (;be [hidorokishietokishifeniru ] ) sulfone , bis (p- hydroxyphenyl ) ether , bis (p- hydroxyphenyl ) sulfone , bis (p- hydroxyphenyl ) methane , 1, 2 [bisu ] (p- hydroxyphenyl ) ethane , bisphenol A , bisphenol C, 2, 5 [nafutarenjiooru ] , You can list aromatic glycol which is illustrated to glycol , etc which the ethylene oxide adds to these glycol .

## 【0131】

これらのグリコールのうちエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。

## 【0132】

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

## 【0133】

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

## 【0134】

環状エステルとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -ブロピオラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -ブロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

## 【0135】

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

## 【0136】

本発明で用いられるポリエステルは主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。

## 【0137】

主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。

## 【0138】

主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対

Inside ethyleneglycol, 1, 3- propylene glycol, 1, 4- butylene glycol, 1, 4- cyclohexane dimethanol of these glycol is desirable.

## 【0132】

As polyhydric alcohol other than these glycol, you can list trimethylol methane, trimethylol ethane, trimethylolpropane, pentaerythritol, glycerol, hexanetriol etc.

## 【0133】

As hydroxycarboxylic acid, you can list lactic acid, citric acid, malic acid, tartaric acid, hydroxyacetic acid, 3-hydroxy butanoic acid, p-hydroxybenzoic acid, p-(2-hydroxyethoxy) benzoic acid, 4-hydroxycyclohexanecarboxylic acid, or these ester-forming derivative etc.

## 【0134】

As cyclic ester, the; ep-caprolactone, the; be-propiolactone, the; be-methyl-the; be-propiolactone, you can list the; de-valerolactone, glycolide, lactide etc.

## 【0135】

As ester-forming derivative of polybasic carboxylic acid or hydroxycarboxylic acid, you can list these alkyl ester, acid chloride, acid anhydride etc.

## 【0136】

As for polyester which is used with this invention main acid component terephthalic acid or ester-forming derivative or naphthalenedicarboxylic acid or with ester-forming derivative, polyester where main glycol component is alkylene glycol is desirable.

## 【0137】

Main acid component terephthalic acid or ester-forming derivative or naphthalenedicarboxylic acid or polyester which is ester-forming derivative, terephthalic acid or ester-forming derivative and naphthalenedicarboxylic acid or total doing ester-forming derivative vis-a-vis total acid component, 70 mole % or more is polyester which is contained, it is desirable, more preferably 80mole % or more with polyester which is contained, furthermore preferably 90mole % or more it is a polyester which is contained.

## 【0138】

polyester where main glycol component is alkylene glycol total doing alkylene glycol vis-a-vis total glycol component,

してアルキレングリコールを合計して 70 モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは 80 モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは 90 モル%以上含有するポリエステルである。

ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

## 【0139】

本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

## 【0140】

本発明で用いられるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール等があげられる。

これらは同時に 2 種以上を使用しても良い。

## 【0141】

本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタート、ポリプロピレンテレフタート、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタート)、ポリエチレンナフタート、ポリブチレンナフタート、ポリプロピレンナフタートおよびこれらの共重合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタートおよびこの共重合体が特に好ましい。

## 【0142】

本発明の方法に従ってポリエステル重合をした後に、このポリエステルから触媒を除去するか、またはリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、ポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

## 【0143】

70 mole % or more is polyester which is contained, it isdesirable , more preferably 80mole % or more with polyester which is contained,furthermore preferably 90mole % or more it is a polyester which is contained.

alkylene glycol referred to here is good including substituent and alicyclic structure in molecular chain .

## 【0139】

1 and 3 -naphthalenedicarboxylic acid , 1, 4-naphthalenedicarboxylic acid , 1, 5 [nafutarenjikarubon ] acid , 2, 6 [nafutarenjikarubon ] acid , 2, 7 [nafutarenjikarubon ] acid , or these ester-forming derivative isdesirable naphthalenedicarboxylic acid which is used with this invention or as ester-forming derivative .

## 【0140】

ethyleneglycol , 1, 2,[puropirengurikooru ], 1 and 3 [puropirengurikooru ], 1 and 2 [buchirengurikooru ], 1 and 3 [buchirengurikooru ], 2 and 3 [buchirengurikooru ], 1 and 4-butylene glycol , 1, 5 [pentanjooru ], neopentyl glycol , 1, 6 [hekisanjoo ]jp11 , 1, 2- cyclohexanediol , 1, 3-cyclohexanediol , 1, 4- cyclohexanediol , 1, 2- cyclohexane dimethanol , 1, 3- cyclohexane dimethanol , 1, 4- cyclohexane dimethanol , 1, 4- cyclohexane diethanol , 1, 10 [dekamechirengurikooru ], you can list 1 and 1 2 -dodecanediol etc as alkylene glycol which is used with this invention .

These are good using 2 kinds or more simultaneously.

## 【0141】

Polyethylene terephthalate , polybutylene terephthalate , polypropylene terephthalate , poly (1 and 4 -cyclohexane dimethylene terephthalate ), polyethylene naphthalate , polybutylene naphthalate , polypropylene naphthalate and these copolymer are desirable as polyester of this invention , polyethylene terephthalate and this copolymer among these especially aredesirable..

## 【0142】

Following to method of this invention , after doing polyester polymerization , it removes catalyst from this polyester , or or inactivation it does catalyst with phosphorus type compound or other addition, furthermore it raises thermal stability of polyester , with ,it is possible .

## 【0143】

本発明のポリエステル中には、有機系、無機系、及び有機金属系のトナー、ならびに蛍光増白剤などを含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによって、ポリエステルの黄み等の着色をさらに優れたレベルにまで抑えることができる。

また他の任意の重合体や制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、安定剤、酸化防止剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。

酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系等の酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、硫黄系、アミン系等の安定剤が使用可能である。

これらの添加剤は、ポリエステルの重合時もしくは重合後、あるいはポリエステルの成形時の任意の段階で添加することができる、どの段階が好適かは化合物の特性やポリエステル成形体の要求性能に応じてそれぞれ異なる。

#### 【0144】

本発明の液相重縮合工程(1)は、従来公知の液相重合工程である。

すなわち、PET の場合は、テレフタル酸とエチレン glycol および必要に応じて他の共重合成分を直接反応させて水を留出しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレン glycol および必要に応じて他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留出しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。

#### 【0145】

本発明の重縮合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。

例えばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前及び反応途中の任意の段階もしくは重縮合反応の開始直前あるいは反応途中に反応系へ添加することができる。

特に、アルミニウムないしその化合物は重縮合反応の開始直前に添加するが好ましい。

本発明の重縮合触媒の添加方法は、粉末状ないしはニート状での添加であってもよいし、エチレン glycol などの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。

toner , and fluorescent whitener etc of organic type , inorganic type , and organometal type are included in polyester of this invention , it is possible , furthermore it holds down yellowish or other coloration of polyester to level which is superior one, two kinds or more it contains these with , it is possible.

In addition polymer and antistatic agent , foam inhibitor , dyeing behavior modifier , dye , pigment , whitener , fluorescent whitener , stabilizer , antioxidant , other additive of other option maybe contained.

As antioxidant , aromatic amine type , phenol type or other antioxidant being usable , phosphoric acid and phosphate ester-based or other phosphorus type , sulfurous , amine type or other stabilizer are usable as stabilizer .

These additive , when polymerizing polyester or it adds with afterpolymerizing, or step of option when forming of polyester being possible, which step ideal differ respectively according to characteristic of compound and required performance of polyester molded article .

#### 【0144】

liquid phase condensation polymerization Process (1) of this invention is liquid phase polymerization step of prior public knowledge .

In case of namely, PET , terephthalic acid and ethyleneglycol and according to need other copolymer component reacting directly, you distill water and esterification after doing, reacting, you are produced direct esterification , or dimethyl terephthalate and ethyleneglycol and according to need other copolymer component which do condensation polymerization under vacuum by transesterification method which distills methyl alcohol and does condensation polymerization after ester exchange and under the vacuum .

#### 【0145】

It can add condensation catalyst of this invention , to reaction system with step of the option of polymerization reaction .

It can add to reaction system in step of option which is before and reaction middle starting for example esterification reaction or transesterification or immediately before or reaction middle starting condensation polymerization .

Especially, aluminum or compound adds immediately before starting condensation polymerization is desirable.

addition method of condensation catalyst of this invention powder or is good even with addition in neat condition and, it is good even with slurry of the ethyleneglycol or other solvent , or addition with solution state especially is not limited.

また、アルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、例えば本発明のリン化合物とを予め混合した混合物として添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

またアルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、例えばリン化合物と同じ添加時期に重合系に添加してもよく、それぞれの成分を別々の添加時期に添加してもよい。

また、触媒の全量を一度に添加しても、複数回に分けて添加してもよい。

#### 【0146】

上記の重縮合工程(1)は、バッチ方式、半連続方式、連続方式何れかの方法でもよく。

得られたポリエステルレジンは、工程(2)で粒状(ペレット)化される。

#### 【0147】

本発明の工程(2)で得られるポリエステルペレットの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状などの何れでもよく、その平均粒子径は、通常 1.5~5mm、好ましくは 1.6~4.5mm、さらに好ましくは 1.8~4.0mm の範囲である。

例えば、シリンダー型の場合には、長さ 1.5~4.0mm 程度であるのが実用的である。

球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の 1.1~2.0 倍、最小粒子径が平均粒子径の 0.7 倍以上であるのが実用的である。

また、ペレットの重量は 10~40mg/粒の範囲が実用的である。

#### 【0148】

上記の工程(2)で得られるポリエステルペレットの IV は 0.3~0.9 dl/g であることが好ましく、より好ましくは 0.4~0.85 dl/g、さらに好ましくは 0.5~0.65 dl/g である。

0.3 dl/g 未満では、例えば繊維、シート、フィルムなどの成形品の力学特性が不足し好ましくない態様である。

0.9 dl/g を超えると溶融重縮合の生産性が極端に悪化したり、AA 含有量が急増したりするので、好ましくない。

#### 【0149】

次いで、本発明のポリエステルペレットは予備結晶化工程(3)を経て固相重合工程(4)へ輸送さ

In addition, it is possible to add as aluminum metal or compound and the blend which mixes phosphorus compound of other component , for example this invention beforehand and, it ispossible to add these separately.

In addition it is possible to same addition time to add aluminum metal or the compound and other component , for example phosphorus compound to polymerization system , to add respective component toseparate addition time is possible.

In addition, total amount of catalyst at one time adding and dividinginto multiple times , it is possible to add.

#### 【0146】

As for above-mentioned condensation polymerization Process (1), with batch system , semicontinuous system , continuous method no method good.

polyester resin which it acquires to particulate (pellet ) is converted with the Process (2).

#### 【0147】

shape of polyester pellet which is acquired with Process (2) of the this invention , cylinder type, is good rectangular type , spherical shape or flat platelet or other whichever, average particle diameter usually 1.5 - 5 mm , preferably 1.6~4.5mm , furthermore is range of preferably 1.8~4.0mm .

In case of for example cylinder type, fact that it is a length 1.5~4.0mm extent is practical .

In case of spherical particle , maximum particle diameter fact that 1.1 - 2.0 times , minimum particle diameter of the average particle diameter are 0.7 times or more of average particle diameter is practical .

In addition, weight of pellet range of 10 - 40 mg / grains is practical .

#### 【0148】

IV of polyester pellet which is acquired with above-mentioned Process (2) is 0.3 - 0.9 dl/g , it is desirable , more preferably 0.4~0.85 dl/g , furthermore it is a preferably 0.5~0.65 dl/g .

0.3 It is a embodiment where under dl/g , dynamic property of for example fiber , sheet, film or other molded article becomes insufficient and is not desirable.

0.9 When it exceeds dl/g , productivity of melt condensation polymerization deterioratesextremely, because AAcontent increases rapidly, it is not desirable.

#### 【0149】

Next, polyester pellet of this invention passing by preparatory crystallization process (3), is transportedto solid phase

れる。

本発明の予備結晶化工程での結晶化は、不活性ガス下または減圧下あるいは水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下において、ガラス転移点( $T_g$ )以上でかつ融点以下の温度、具体的にはPETの場合は、100~210 deg Cの温度で1~5時間加熱して行われる。

#### 【0150】

本発明の固相重合工程(4)での固相重合は不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下、融点以下の温度、具体的にはPETの場合は190~235 deg Cの温度範囲で1~30時間行われる。

#### 【0151】

本発明に用いられるポリエステル、特に、繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルの固相重合後の固有粘度( $IV$ )は0.55~1.5 dl/g、好ましくは0.58~1.30 dl/g、さらに好ましくは0.6~1.00 dl/gの範囲である。

$IV$ が0.55 dl/g未満では、得られた成形体などの機械的特性が悪い。

また、1.5 dl/gを超える場合は、成形機などによる溶融時の樹脂温度を高くする必要が生じるために熱分解を伴うようになり、例えば中空成形体などの保香性に影響を及ぼす遊離の低分子化合物の増加、成形体が黄色に着色するなどの問題点が起こる。

#### 【0152】

また、本発明に用いられるポリエステル、特に、繰り返し単位がエチレン-2,6-ナフタレートから構成されるポリエステルの固有粘度( $IV$ )は0.40~1.00 dl/g、好ましくは0.42~0.90 dl/g、さらに好ましくは0.45~0.80 dl/gの範囲である。

$IV$ が0.40 dl/g未満では、得られた成形体などの機械的特性が悪い。

また、1.00 dl/gを超える場合は、成形機などによる溶融時の樹脂温度を高くする必要が生じるために熱分解を伴うようになり、例えば中空成形体などの保香性に影響を及ぼす遊離の低分子化合物の増加、成形体が黄色に着色するなどの問題点が起こる。

#### 【0153】

本発明に用いられるポリエステルには、その他の熱可塑性樹脂、例えばガスバリヤー性のポリ

polymerization Process (4).

crystallization with preparatory crystallization process of this invention is done and temperature , of the melting point or lower concrete above glass transition temperature ( $T_g$ ) in under under inert gas or under or water vapor or water vapor-containing inert gas atmosphere vacuum , case of PET , 1 - 5 hours heating with temperature of 100 - 210 deg C.

#### 【0150】

solid phase polymerization with solid phase polymerization Process (4) of this invention under inert gas atmosphere or under the vacuum , temperature , of melting point or lower concrete in case of PET , 1 - 30hours is done with temperature range of 190 - 235 deg C.

#### 【0151】

polyester , which is used for this invention especially, repeat unit as for the inherent viscosity ( $IV$ ) after solid phase polymerization of polyester which configuration is done 0.55 -1.5 dl/g , preferably 0.58~1.30 dl/g , furthermore is range of preferably 0.6~1.00 dl/g from ethylene terephthalate .

$IV$  under 0.55 dl/g , molded article or other mechanical property which is acquired is bad.

In addition, when it exceeds 1.5 dl/g , thermal decomposition is accompanied because necessity to make resin temperature when melting high with such as molding machine occurs it reaches point where, or other problem which increase and molded article of free low-molecular weight compound which exerts influence on for example hollow molded article or other fragrance retention color to yellow happens.

#### 【0152】

In addition, polyester , which is used for this invention especially, the repeat unit as for inherent viscosity ( $IV$ ) of polyester which configuration is done 0.40 -1.00 dl/g , preferably 0.42~0.90 dl/g , furthermore is range of preferably 0.45~0.80 dl/g from ethylene -2, 6-naphthalate .

$IV$  under 0.40 dl/g , molded article or other mechanical property which is acquired is bad.

In addition, when it exceeds 1.00 dl/g , thermal decomposition is accompanied because necessity to make resin temperature when melting high with such as molding machine occurs it reaches point where, or other problem which increase and molded article of free low-molecular weight compound which exerts influence on for example hollow molded article or other fragrance retention color to yellow happens.

#### 【0153】

It blends in polyester which is used for this invention it is possible the polyethylene or other polyolefin resin or other

エステル、紫外線吸収性ポリエステル、キシリレン基含有ポリアミドなどのガスバリアー性のポリアミド樹脂、結晶性を促進させるポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂等の適当量をブレンドすることができる。

## 【0154】

固相重合工程(4)で得られたポリエステルは、溶融成形でのアルデヒド類の発生を抑制するため水、リン含有水溶液、有機溶剤、あるいはリン含有有機溶剤溶液で処理される。

## 【0155】

本発明の水処理は、ポリエステルペレットを水と接触させることで実施される。

処理温度は、50~130 deg C の熱水に5分~72時間浸漬することにより実施される。

好ましくは、処理温度 70~98 deg C の熱水中に10分~16時間浸漬することにより実施される。

本発明の水処理は、ポリエステルペレットを水蒸気または水蒸気含有不活性ガスと接触させることで実施してもよい。

## 【0156】

ポリエステルペレットの水処理は、バッチ方式、連続方式のいずれでも可能である。

バッチ方式では、回転式ドラム方式やサイロ方式などが一般に使用され、効率的な水との接触が計られる。

連続方式は、塔型の処理装置が用いられ上部よりポリエステルペレットが供給され、水は並流および向流で連続的に供給される。

水処理されたポリエステルペレットは振動篩機やシモンカーターなどの水切り機を用い水切りした後、ホッパー型や回転ディスク型の乾燥機などで乾燥される。

## 【0157】

本発明のリン含有水溶液処理は、ポリエステルペレットと次亜リン酸水溶液、亜リン酸水溶液、次亜リン酸エステル水溶液、亜リン酸エステル水溶液、リン酸エステル水溶液とを接触させることで行われる。

ここでいう次亜リン酸エステルとしては、例えば次亜リン酸メチル、次亜リン酸ジメチル、次亜リン酸トリメチルなどが挙げられる。

suitable amount which promotes polyamide resin , crystalline of polyester , ultraviolet light-absorbing polyester , xylylene group content polyamide or other gas barrier property of other thermoplastic resin , for example gas barrier property .

## [0154]

polyester which is acquired with solid phase polymerization Process (4), in order to control theoccurrence of aldehydes with melt molding , is treated with water, the phosphorus content aqueous solution , organic solvent , or phosphorus content organic solvent solution .

## [0155]

water treatment of this invention is executed polyester pellet by fact that itcontacts with water.

treatment temperature is executed by 5 min ~72 hours soaking in hot water of 50 -130 deg C.

It is executed by 10 min ~16 hours soaking in hot water of preferably , treatment temperature 70~98 deg C.

water treatment of this invention may execute polyester pellet by fact that itcontacts with water vapor or water vapor content inert gas .

## [0156]

water treatment of polyester pellet is possible with whichever of batch system , continuous method .

With batch system , rotary type drum system and silo system etc are used generally,contact with effective water is measured.

As for continuous method , it can use processing unit of column type and polyester pellet issupplied from upper part , water is supplied to continuous with the laminar flow and countercurrent .

polyester pellet which water treatment is done dewatering after doing, is dried with hopper type and dryer etc of rotating disk type making use of vibrating sieve and Simon cutter or other dewatering machine.

## [0157]

phosphorus content aqueous solution treatment of this invention is done polyester pellet and hypophosphorous acid aqueous solution , phosphorous acid aqueous solution , hypophosphorous acid ester aqueous solution , phosphite ester aqueous solution , phosphate ester aqueous solution by factthat it contacts.

You can list for example hypophosphorous acid methyl , hypophosphorous acid dimethyl , hypophosphorous acid trimethyl etc as hypophosphorous acid ester referred to here.

## [0158]

亜リン酸エステルとしては、例えばメチルホスファイト、ジメチルホスファイト、トリメチルホスファイト、エチルホスファイト、ジエチルホスファイト、トリエチルホスファイト、ブチルホスファイト、ジブチルホスファイト、トリブチルホスファイト、フェニルホスファイト、ジフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、デシルホスファイト、ビスドデシルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、ノニルフェニルホスファイト、ビスノニルフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、などが挙げられる。

## [0159]

リン酸エステルとしては、例えばモノメチルホスフェート、ジメチルホスフェート、トリメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、ジエチルホスフェート、トリスエチルホスフェート、モノ(ノルマルまたはイソ)プロピルホスフェート、ジ(ノルマルまたはイソ)プロピルホスフェート、トリ(ノルマルまたはイソ)プロピルホスフェート、モノ(ノルマルまたはイソ)ブチルホスフェート、ジ(ノルマルまたはイソ)ブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、モノフェニルホスフェート、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、モノクレジルホスフェート、ジクレジルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどが挙げられる。

リン酸エステル類が好ましい態様である。

## [0160]

本発明のポリエステルペレットと接触させるリン含有水溶液は、リン原子換算濃度が 5ppm 以上で、好ましくは 10~100,000ppm であり、より好ましくは 100~80,000ppm、特に好ましくは 1,000~10,000ppm である。

## [0161]

リン含有水溶液での処理温度は、20~120 deg C で、好ましくは 30~100 deg C の範囲にあり、接触時間は 5 分~16 時間、好ましくは 15 分~8 時間である。

リン含有水溶液処理されたポリエステルペレットは、脱液・水洗・水切りした後、乾燥される。

## [0162]

本発明のポリエステルペレットと接触させる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノ

## [0158]

As phosphite ester , you can list for example methyl phosphite , dimethyl phosphite , trimethyl phosphite , ethyl phosphite , diethyl phosphite , triethyl phosphite , butyl phosphite , dibutyl phosphite , tributyl phosphite , phenyl phosphite , diphenyl phosphite , triphenyl phosphite , dodecyl phosphite , bis dodecyl phosphite , tris dodecyl phosphite , nonyl phenyl phosphite , bis nonyl phenyl phosphite , tris nonyl phenyl phosphite , etc.

## [0159]

As phosphate ester , you can list for example mono methyl phosphate , dimethyl phosphate , trimethyl phosphate , mono ethyl phosphate , diethyl phosphate , tris ethyl phosphate , mono (normal or iso ) propyl phosphate , di (normal or iso ) propyl phosphate , tri (normal or iso ) propyl phosphate , mono (normal or iso ) butyl phosphate , di (normal or iso ) butyl phosphate , tri (normal or iso ) butyl phosphate , mono octyl phosphate , dioctyl phosphate , trioctyl phosphate , mono phenyl phosphate , biphenyl phosphate , triphenyl phosphate , mono cresyl phosphate , dicresyl phosphate , tricresyl phosphate etc.

It is a embodiment where phosphate ester are desirable.

## [0160]

phosphorus content aqueous solution which contacts with polyester pellet of this invention , phosphorus atom converted concentration being 5 ppm or more , with preferably 10~100, 000ppm , is more preferably 100~80, 000ppm , particularly preferably 1, 000~10, 000ppm .

## [0161]

As for treatment temperature with phosphorus content aqueous solution , with 20 - 120 deg C, there is a range of preferably 30~100 deg C, contact time 5 min ~16 hours, is preferably 15 min ~8-hour .

polyester pellet which phosphorus content aqueous solution treatment is done is dried liquid removal \* water wash \* dewatering after doing.

## [0162]

methanol , ethanol , 1- propanol , 2- propanol , 1- butanol , 2- butanol , isobutyl alcohol , t- butyl alcohol , 1- pentanol , 2- pentanol , 3- pentanol , 2- methyl -1- butanol , isopentyl

ール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサンノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-ノナノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール、アリルアルコール、プロパルギルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサンノール、1-メチルシクロヘキサンノール、2-メチルシクロヘキサンノール、3-メチルシクロヘキサンノール、4-メチルシクロヘキサンノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-ブタンジオール、グリセリンなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペントノン、3-ペントノン、2-ヘキサンノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、シクロヘキサンノン、などのケトン類、ブタン、ペタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ナノン、デカン、ヘキサデカンなどの炭素数4~16の飽和炭化水素類などが挙げられる。

有機溶剤としては、効果、コストおよび作業性の点でアセトンおよび2-プロパノールが好ましい様である。

#### [0163]

本発明の有機溶剤での処理温度は、溶剤の沸点にも影響されるが、20~120 deg Cで、好ましくは30~100 deg Cの範囲であり、接触時間は5分~8時間、好ましくは30分~5時間である。

有機溶剤処理後は、脱液・水洗・水切りした後、乾燥される。

#### [0164]

本発明のリン含有有機溶剤溶液処理は、ポリエステルペレットと次亜リン酸有機溶剤溶液、亜リン酸有機溶剤溶液、次亜リン酸エステル有機溶剤溶液、亜リン酸エステル有機溶剤溶液、リン酸エステル有機溶剤溶液とを接触させることで行われる。

好ましくは、リン酸エステル類のアセトンあるいは2-プロパノール溶液が好ましい様である。

本発明のリン含有有機溶剤溶液での処理温度は、溶剤の沸点にも影響されるが、20~120 deg Cで、好ましくは30~100 deg Cの範囲であり、接触時間は5分~8時間、好ましくは30分~5時間

alcohol, t-pentyl alcohol, 3-methyl-2-butanol, neopentyl alcohol, 1-hexanol, 2-methyl-1-pentanol, 4-methyl-2-pentanol, 2-ethyl-1-butanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 2-ethyl-1-hexanol, 1-nonanol, 3,5,5-trimethyl-1-hexanol, 1-decanol, 1-undecanol, 1-dodecanol, allyl alcohol, propargyl alcohol, benzyl alcohol, cyclohexanol, 1-methyl cyclohexanol, 2-methyl cyclohexanol, 3-methyl cyclohexanol, 4-methyl cyclohexanol, ethyleneglycol, propylene glycol, trimethylene glycol, 1,2-butanediol, glycerine or other alcohols, acetone, methylethyl ketone, 2-pantanone, 3-pantanone, 2-hexanoine, methyl isobutyl ketone, 2-heptanone, 4-heptanone, diisobutyl ketone, acetylacetone, cyclohexanone, or other ketones, butane, pentane, hexane, heptane, octane, [nanon], you can list saturated hydrocarbon of decane, hexadecane or other carbon number 4~16 etc as organic solvent which contacts with polyester pellet of this invention.

As organic solvent, it is a embodiment where acetone and 2-propanol are desirable in point of effect, cost and workability.

#### [0163]

treatment temperature with organic solvent of this invention has an influence on also the boiling point of solvent, but with 20 - 120 deg C, in range of preferably 30~100 deg C, contact time equivalent of 5 min ~8-hour, preferably 30 - is 5 hours.

After organic solvent treatment, liquid removal \* water wash \* dewatering after doing, it is dried.

#### [0164]

phosphorus content organic solvent solution treatment of this invention is done polyester pellet and hypophosphorous acid organic solvent solution, phosphorous acid organic solvent solution, hypophosphorous acid ester organic solvent solution, phosphite ester organic solvent solution, phosphate ester organic solvent solution by fact that it contacts.

acetone of preferably, phosphate ester or it is a embodiment whose 2-propanol solution are desirable.

[rin] phosphorus content organic solvent solution treatment treatment temperature temperature solvent solvent point boiling point of book departure this invention it is influenced, but with 20 - 120 deg C, friendship\* to be a range of

である。

リン含有有機溶剤溶液処理後は、脱液・水洗・水切りした後、乾燥される。

**[0165]**

上記の水、リン含有水溶液、有機溶剤、リン含有有機溶剤溶液処理は、固相重縮合上がりのポリエステルペレット中の触媒活性を失活させ、溶融成形時のポリエステルの熱分解を抑制させる効果があるのではないかと推定しているが十分確認されているわけではない。

**[0166]**

**【実施例】**

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

なお、評価法は以下の方法で実施した。

**[0167]**

**固有粘度(IV:dl/g)**

溶融重縮合および固相重縮合で得られたそれぞれのポリエステルペレット(長さ約3mm、直径約2mm、シリンダー状)を、フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの6/4(重量比)混合溶媒に80~100degCで数時間かけ溶解し、ウベローデ粘度計を用いて、温度30degCで測定した。

濃度は、4g/lを中心にして何点か測定し、常法に従ってIVを決定した。

**アセトアルデヒド含量(AA含有量)**

試料/蒸留水=1グラム/2ccを窒素置換したガラスアンプルに入れ、上部を溶封し、160degCで2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し、濃度をppmで表示した。

**ペレットの密度**

硝酸カルシウム/水混合溶液の密度勾配管を用い、30degCで測定した。

preferably ~100 deg C, at time of contact contact time times's amount 5 min 8 -hour hour \* at time of preferably amount 0 min 5 hours hours \*.

After phosphorus content organic solvent solution treatment , liquid removal \* water wash \* dewatering after doing, it is dried.

**[0165]**

Above-mentioned water, phosphorus content aqueous solution , organic solvent , phosphorus content organic solvent solution treatment , inactivation doing catalytic activity in the polyester pellet of solid phase condensation polymerization rising, that has presumed whether it is not to bean effect which controls thermal decomposition of polyester at time of the melt molding but fully it is not case that it is verified.

**[0166]**

**[Working Example(s)]**

Below, this invention is explained with Working Example , but this invention is not something which is restricted to these Working Example .

Furthermore, as for evaluation method execution intimately it is with the method below.

**[0167]**

**inherent viscosity (IV:dl/g )**

In 6/4 (weight ratio ) mixed solvent of phenol /1, 1, 2, 2-tetrachloroethane several hours you applied respective polyester pellet (length approximately 3 mm , diameter approximately 2 mm , cylinder ) which is acquired with melt condensation polymerization and solid phase condensation polymerization , with 80 - 100 deg C and melted, you measured with temperature 30 deg C making use of Ubbelohde viscometer .

With 4 g/l as center it measured concentration , followed to conventional method and decided IV no point.

**acetaldehyde content (AAcontent )**

Was inserted in glass ampoule which specimen /distilled water =1gram /2cc nitrogen substitution is done, upper part melt sealing was done, 2 hours extraction were done with 160 deg C, after cooling acetaldehyde in extracted liquid was measured with high sensitivity gas chromatography , concentration was indicated with ppm .

**density of pellet**

Making use of density gradient tube of nitric acid calcium / water mixed solution , it measured with 30 deg C.

## 中空成形体の成形

ポリエスチルを除湿空気を用いた乾燥機で 140 deg C、5 時間乾燥し、名機製作所製 M-150C(DM)射出成型機により樹脂温度 290 deg C、金型温度 20 deg C でプリフォームを成形した。

このプリフォームをコーポプラス社製 LB-01E 延伸プローチ成型機を用いて、プローブ 32kg/cm<sup>2</sup> で 20 deg C の金型内で二軸延伸プローチ成型し、2000cc の中空成形体(胴部は円形)を得た。

## 【0168】

## 味覚および臭覚評価

上記(4)で得られた中空成形体(2000cc のボトル)の容量の約 90%に相当する量の蒸留水を常温でボトルに注入・密栓した後、30 deg C にコントロールしてある乾燥機内にこのボトルを 1 カ月放置した。

処理後 25 deg C に冷却し、5 人の被検者が内容物を試飲し、匂いおよび味について下記の基準で評価した。

○:5 人が「未処理蒸留水と変わらず」と評価した時。

○~△:3 人が「未処理蒸留水と変わらず」、2 人が若干不快あるいは不快と評価した時。

△:2 人が「未処理蒸留水と変わらず」、3 人が「若干不快あるいは不快」と評価した時。

△~×:1 人が「未処理蒸留水と変わらず」、4 人が「若干不快あるいは不快」と評価した時。

×:5 人が「若干不快あるいは不快」と評価した時。

## アルデヒド臭の評価

上記(4)で得られた中空成形体(2000cc のボトル)をキャップで密栓した後、40 deg C にコントロールしてある乾燥機内で 2 時間加熱し、その後オーブンから取り出してキャップを開けた時のアルデヒド臭を官能評価した。

○:5 人が無臭と評価した時。

○~△:3 人が無臭、2 人が若干アルデヒド臭ありと評価した時。

## Formation of hollow molded article

140 deg C, 5 hours it dried polyester with dryer which uses dry air, the preform it formed with resin temperature 290 deg C, die temperature 20 deg C Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) make with M-150C (DM) injection molding machine.

this preform with blowing pressure 32kg/cm<sup>2</sup> biaxial stretching blow molding was done inside die of 20 deg C making use of Krupp Corpoplast Maschinenbau GmbH (DB 31-679-2027) supplied LB-01E drawing blowing molding machine, hollow molded article (As for shaft round) of 2000 cc was acquired.

## [0168]

## flavor and odor sense evaluation

distilled water of quantity which equals approximately to 90% of the volume of hollow molded article (bottle of 2000 cc) which is acquired with above-mentioned (4) with ambient temperature in bottle fill \*plugging after doing, this bottle 1 months was left inside dryer which is controlled in 30 deg C.

After treating it cooled in 25 deg C, patient of 5 persons testdrinking did contents, evaluation did with below-mentioned standard concerning odor and taste.

When 0: 5 persons all members "untreated distilled water and change" with evaluation doing.

0 - When \*: 3 person "untreated distilled water and change", 2 persons somewhat unpleasant or unpleasant and evaluation doing.

When \*: 2 persons "untreated distilled water and change", 3 people "Somewhat unpleasant or unpleasant" with evaluation doing.

\* - When X :1 person "untreated distilled water and change", 4 persons "Somewhat unpleasant or unpleasant" with evaluation doing.

When X :5 persons all members "Somewhat unpleasant or unpleasant" with evaluation doing.

## evaluation of aldehyde odor

With cap plugging after doing, 2 hours it heated hollow molded article (bottle of 2000 cc) which is acquired with above-mentioned (4) inside dryer which is controlled in 40 deg C after that removed from oven and when opening cap, sensory evaluation it did aldehyde odor.

When 0: 5 persons all members odorless and evaluation doing.

0 - When \*: 3 person odorless, 2 persons is a aldehyde odor somewhat and with the evaluation doing.

△:2人が無臭、3人がアルデヒド臭ありと評価した時。

△~×:1人が無臭、4人がアルデヒド臭ありと評価した時。

×:5人全員がアルデヒド臭ありと評価した時。

#### 【0169】

(成型用ポリエステルペレットの調製):(1)攪拌機付き熱媒循環式2リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3モル%加え、0.25MPaの加圧下245degCにて水を系外に留去しながらエステル化反応を120分行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHET混合物という)を得た。

このBHET混合物に重縮合触媒として塩基性酢酸アルミニウム(Aldrich製)水溶液にエチレングリコールを加え環留し、結果として15g/l塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として0.014モル%とリン化合物としてIrganox1425(チバ・スペシャルティーケミカルズ製)の10g/lエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox1425として0.02モル%を加え、次いで、窒素雰囲気下、常圧にて245degCで10分間攪拌した。

その後、60分間かけて275degCまで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として、さらに275degC、13.3PaでIVが約0.6dl/gになるまで重縮合反応を実施した。

放圧に続き、微加圧下のレジンを冷水にストランド状に吐出して急冷し、その後20秒間冷水中で保持した後、カティングして長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のペレットを得た。

上記溶融重縮合で得られたポリエステルペレットを160degCで加熱処理してポリエステルペレットの表面を結晶化させた後、静置固相重縮合塔で窒素気流下、約165degCで乾燥後、205degCで固相重合しIVが0.80dl/g、AA含有量1.9ppm、密度1.4g/cm<sup>3</sup>の固相重縮合ポリエステルペレットを得た。

#### 【0170】

When \*: 2 persons odorless , 3 person is a aldehyde odor and with evaluation doing.

\* - When X :1 person odorless , 4 persons is a aldehyde odor and with evaluation doing.

When X :5 persons all members is a aldehyde odor and with evaluation doing.

#### 【0169】

While (Manufacturing polyester pellet for molding ): high purity terephthalic acid and 2-fold molar amount inserting ethyleneglycol in (1) mixer-equipped hot medium circulating type 2liter stainless steel autoclave , under pressurizing 0.3 mole % adding and 0.25 MPa with 245 deg C removing water in outside the system triethylamine vis-a-vis acid component ,esterification reaction 120 minute action esterification ratio acquired 95% bis (2 -hydroxyethyl ) terephthalate and the blend (Below BHETblend you call ) of oligomer .

Ring stopping to do in basic aluminum acetate (Aldrich make) aqueous solution including ethyleneglycol in the this BHETblend as condensation catalyst , as result ethyleneglycol solution of 15 g/l basic aluminum acetate vis-a-vis the acid component in polyester as aluminum atom as 0.014 mole % and phosphorus compound 10 g/l ethyleneglycol solution of Irganox 1425 (Ciba \* special T. chemicals make) vis-a-vis acid component next including 0.02 mole % as the Irganox 1425, under nitrogen atmosphere , With ambient pressure 10 min it agitated with 245 deg C.

After that, 60 minute applying, while temperature rise doing to 275 deg C, lowering pressure of reaction system gradually, until furthermore with 275 deg C, 13.3Pa IV becomes approximately 0.6 dl/g , 13.3 Pa (0.1 Torr ) as, the condensation polymerization execution intimately it is.

It followed pressure release , in cold water discharging in strand , the quench it did resin under fine added pressure , after that after keeping in 20 second cold water , cutting it did and acquired pellet of cylinder shape of the length approximately 3 mm , diameter approximately 2 mm .

heat treatment doing polyester pellet which is acquired with above-mentioned melt condensation polymerization with 160 deg C, after crystallization , with standing solid phase condensation polymerization column under nitrogen stream ,with approximately 165 deg C after drying, solid phase polymerization it did surface of polyester pellet with 205 deg C and IV acquired solid phase condensation polymerization polyester pellet of 0.80 dl/g , AAcontent 1.9ppm , density 1.4g/cm<sup>3</sup> <sup>3</sup>.

#### 【0170】

(2)攪拌機付き熱媒循環式 2 リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3 モル%加え、0.25MPa の加圧下 245 deg C にて水を系外に留去しながらエステル化反応を 120 分行いエステル化率が 95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下 BHET 混合物という)を得た。

この BHET 混合物に重縮合触媒として塩基性酢酸アルミニウム(Aldrich 製)水溶液にエチレングリコールを加え環留し、結果として 15g/l 塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.007 モル%とリン化合物として Irganox 1425(チバ・スペシャルティーケミカルズ製)の 10g/l エチレングリコール溶液を酸成分に対して Irganox 1425 として 0.01 モル%、さらにゲルマニウム原子換算で最終ポリエステル中の残存量が 15ppm になるよう二酸化ゲルマニウムを加え、次いで、窒素雰囲気下、常圧にて 245 deg C で 10 分間攪拌した。

その後、60 分間かけて 275 deg C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 13.3Pa(0.1Torr)として、さらに 275 deg C, 13.3Pa で IV が約 0.6dl/g になるまで重縮合反応を実施した。

放圧に続き、微加圧下のレジンを冷水にストランド状に吐出して急冷し、その後 20 秒間冷水中で保持した後、カティングして長さ約 3mm、直径約 2mm のシリンドラー形状のペレットを得た。

上記溶融重縮合で得られたポリエステルペレットを 160 deg C で加熱処理してポリエステルペレットの表面を結晶化させた後、静置固相重縮合塔で窒素気流下、約 165 deg C で乾燥後、205 deg C で固相重合し IV が 0.82dl/g, AA 含有量 2.5ppm、密度 1.4g/cm<sup>3</sup> の固相重縮合ポリエステルペレットを得た。

#### 【0171】

##### (実施例 1)

上記成型用ポリエステルペレット(1)3kg および 10kg の蒸留水を攪拌機付きステンレススチール製容器に入れ、加熱により液温を 95 deg C に制御し、その状態で 6 時間、攪拌しながら水処理を実施した。

While high purity terephthalic acid and 2 -fold molar amount inserting ethyleneglycol in (2) mixer-equipped hot medium circulating type 2liter stainless steel autoclave ,under pressurizing 0.3 mole % adding and 0.25 MPa with 245 deg C removing water in outside the system triethylamine vis-a-vis acid component , the esterification reaction 120 minute action esterification ratio acquired 95% bis (2 -hydroxyethyl ) terephthalate and the blend (Below BHETblend you call ) of oligomer .

Ring stopping it does in basic aluminum acetate (Aldrich make) aqueous solution including ethyleneglycol in the this BHETblend as condensation catalyst , As result ethyleneglycol solution of 15 g/l basic aluminum acetate vis-a-vis acid component in polyester as 0.007 mole % and phosphorus compound as aluminum atom 10 g/l ethyleneglycol solution of Irganox 1425 (Ciba \* special T. chemicals make)vis-a-vis acid component in order 0.01 mole % , furthermore with germanium atom conversion for residual amount in final polyester to become 15 ppm , as Irganox 1425 next including germanium dioxide , under nitrogen atmosphere , With ambient pressure 10 min it agitated with 245 deg C.

After that, 60 minute applying, while temperature rise doing to 275 deg C, lowering pressure of reaction system gradually, until furthermore with 275 deg C, 13.3Pa IV becomes approximately 0.6 dl/g , 13.3 Pa (0.1 Torr ) as, the condensation polymerization execution intimately it is.

It followed pressure release , in cold water discharging in strand , the quench it did resin under fine added pressure , after that after keeping in 20 second cold water , cutting it did and acquired pellet of cylinder shape of the length approximately 3 mm , diameter approximately 2 mm .

heat treatment doing polyester pellet which is acquired with above-mentioned melt condensation polymerization with 160 deg C, after crystallization , with standing solid phase condensation polymerization column under nitrogen stream ,with approximately 165 deg C after drying, solid phase polymerization it did surface of polyester pellet with 205 deg C and IV acquired solid phase condensation polymerization polyester pellet of 0.82 dl/g , AA content 2.5ppm , density 1.4g/cm<sup>3</sup>.

#### 【0171】

##### (Working Example 1)

While polyester pellet for above-mentioned molding (1) inserting distilled water of 3 kg and 10 kg in mixer-equipped stainless steel vessel , controlling liquid temperature in 95 deg C with heating, 6 hours , agitating with state water treatment execution intimately it is.

その後、脱水し、窒素雰囲気中、135 deg Cで16時間乾燥した。

このポリエステルペレットを用い、上述の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

得られたボトルのアルデヒド臭は比較例のものに比べて少なかった。

該ボトルにボトル容量の約90%になるまで蒸留水を注入し、密栓したものを30 deg Cの乾燥機中に1ヶ月間放置した。

ボトル内蒸留水の試飲の結果を表1に示す。

#### 【0172】

##### (実施例2)

上記成型用ポリエステルペレット(1)3kgおよび10kgの0.05重量%のジメチルホスフェート水溶液を攪拌機付きステンレススチール製容器に入れ、約25deg Cで6時間、攪拌しながらリン含有水溶液処理を実施した。

その後、脱液・水洗・脱水し、窒素雰囲気中、135 deg Cで16時間乾燥した。

このポリエステルペレットを用い、上述の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

得られたボトルのアルデヒド臭は比較例のものに比べて少なかった。

該ボトルにボトル容量の約90%になるまで蒸留水を注入し、密栓したものを30 deg Cの乾燥機中に1ヶ月間放置した。

ボトル内蒸留水の試飲の結果を表1に示す。

#### 【0173】

##### (実施例3)

上記成型用ポリエステルペレット(1)3kgおよび8kgのイソプロパノールを攪拌機付きステンレススチール製容器に入れ、約25deg Cで6時間、攪拌しながら有機溶剤処理を実施した。

その後、脱液・水洗・脱水し、窒素雰囲気中、135 deg Cで16時間乾燥した。

このポリエステルペレットを用い、上述の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

得られたボトルのアルデヒド臭は比較例のもの

After that, dehydration it did, in nitrogen atmosphere, 16 hours dried with 135 deg C.

Making use of this polyester pellet, bottle which is a hollow molded article with the above-mentioned method it formed.

aldehyde odor of bottle which it acquires was little in comparison with those of Comparative Example.

Until in said bottle it becomes approximately 90% of bottle volume, the distilled water was filled, those which plugging are done 1 month period were left in dryer of 30 deg C.

Test drinking result of distilled water inside bottle is shown in the Table 1.

#### [0172]

##### (Working Example 2)

While polyester pellet for above-mentioned molding (1) inserting dimethyl phosphate aqueous solution of 0.05 weight % of 3 kg and 10 kg in mixer-equipped stainless steel container, 6 hours, agitating with approximately 25 deg C phosphorus content aqueous solution treatment execution intimately it is.

After that, liquid removal \* water wash \* dehydration it did, in nitrogen atmosphere, 16 hours dried with 135 deg C.

Making use of this polyester pellet, bottle which is a hollow molded article with the above-mentioned method molding was done.

aldehyde odor of bottle which it acquires was little in comparison with those of Comparative Example.

Until in said bottle it becomes approximately 90% of bottle volume, the distilled water was filled, those which plugging are done 1 month period were left in dryer of 30 deg C.

Test drinking result of distilled water inside bottle is shown in the Table 1.

#### [0173]

##### (Working Example 3)

While polyester pellet for above-mentioned molding (1) inserting isopropanol of 3 kg and 8 kg in mixer-equipped stainless steel vessel, 6 hours, agitating with approximately 25 deg C organic solvent treatment execution intimately it is.

After that, liquid removal \* water wash \* dehydration it did, in nitrogen atmosphere, 16 hours dried with 135 deg C.

Making use of this polyester pellet, bottle which is a hollow molded article with the above-mentioned method molding was done.

aldehyde odor of bottle which it acquires was little in

に比べて少なかった。

該ボトルにボトル容量の約 90%になるまで蒸留水を注入し、密栓したものを 30 deg C の乾燥機中に 1ヶ月間放置した。

ボトル内蒸留水の試飲の結果を表 1 に示す。

#### 【0174】

##### (実施例 4)

上記成型用ポリエステルペレット(1)3kg および 8kg の 0.05 重量%トリメチルホスフェートのイソプロパノール溶液を攪拌機付きステンレススチール製容器に入れ、約 25 deg C で 6 時間、攪拌しながらリン含有有機溶剤処理を実施した。

その後、脱液・水洗・脱水し、窒素雰囲気中、135 deg C で 16 時間乾燥した。

このポリエステルペレットを用い、上述の方法で中空成形体であるボトルを成型した。

得られたボトルのアルデヒド臭は比較例のものに比べて少なかった。

該ボトルにボトル容量の約 90%になるまで蒸留水を注入し、密栓したものを 30 deg C の乾燥機中に 1ヶ月間放置した。

ボトル内蒸留水の試飲の結果を表 1 に示す。

#### 【0175】

##### (実施例 5)

上記成型用ポリエステルペレット(2)を用いる以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

得られたボトルのアルデヒド臭は比較例のものに比べて少なかった。

ボトル内蒸留水の試飲の結果を表 1 に示す。

#### 【0176】

##### (比較例 1)

実施例 1において、水処理工程を削除する以外はすべて実施例 1 と同様にしてボトルを成型した。

得られたボトルのアルデヒド臭およびこのボトルを用いたボトル内蒸留水の試飲の結果を表 1 に示す。

comparison with those of Comparative Example.

Until in said bottle it becomes approximately 90% of bottle volume, the distilled water was filled, those which plugging are done 1 month period were left in dryer of 30 deg C.

Test drinking result of distilled water inside bottle is shown in the Table 1.

#### [0174]

##### (Working Example 4)

While polyester pellet for above-mentioned molding (1) inserting isopropanol solution of 0.05 weight % trimethyl phosphate of 3 kg and 8 kg in mixer-equipped stainless steel container, 6 hours, agitating with approximately 25 deg C phosphorus content organic solvent treatment execution intimately it is.

After that, liquid removal \* water wash \* dehydration it did, in nitrogen atmosphere, 16 hours dried with 135 deg C.

Making use of this polyester pellet, bottle which is a hollow molded article with the above-mentioned method molding was done.

aldehyde odor of bottle which it acquires was little in comparison with those of Comparative Example.

Until in said bottle it becomes approximately 90% of bottle volume, the distilled water was filled, those which plugging are done 1 month period were left in dryer of 30 deg C.

Test drinking result of distilled water inside bottle is shown in the Table 1.

#### [0175]

##### (Working Example 5)

Other than using polyester pellet (2) for above-mentioned molding, the operation of being similar to Working Example 1 was done.

aldehyde odor of bottle which it acquires was little in comparison with those of Comparative Example.

Test drinking result of distilled water inside bottle is shown in the Table 1.

#### [0176]

##### (Comparative Example 1)

In Working Example 1, other than deleting water treatment step, bottle molding was done with as similar to all Working Example 1.

aldehyde odor of bottle which it acquires and test drinking result of distilled water inside bottle which uses this bottle are shown in the Table 1.

## 【0177】

(比較例 2)

実施例 5において、水処理工程を削除する以外はすべて実施例 5と同様にしてボトルを成型した。

得られたボトルのアルデヒド臭およびこのボトルを用いたボトル内蒸留水の試飲の結果を表 1に示す。

## 【0178】

【表 1】

実施例/ 比較例	固相重縮合後			工程(5)の處理 方法	ボトルから のアルデヒド 臭	味覚・臭覚 評価結果
	IV (d <sub>1</sub> /g)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	Al含量 (p.p.m.)			
実施例 1	0.80	1.4	1.9	水	△～○	△～○
実施例 2	0.80	1.4	1.9	リン含有水溶液	△～○	△～○
実施例 3	0.80	1.4	1.9	有機溶剤(IPA)	△	△
実施例 4	0.80	1.4	1.9	リン含有有機溶剤溶液	△	△
実施例 5	0.82	1.4	2.5	水	○	○
比較例 1	0.80	1.4	1.9	処理せず	×	×
比較例 2	0.82	1.4	2.5	処理せず	×	×

## 【0177】

(Comparative Example 2)

In Working Example 5, other than deleting water treatment step, bottle molding was done with as similar to all Working Example 5.

aldehyde odor of bottle which it acquires and test drinking result of distilled water inside bottle which uses this bottle are shown in the Table 1.

## 【0178】

[Table 1]

## 【0179】

【発明の効果】

本発明に係るポリエスチルの製造方法、すなわち、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、リン化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含み、かつ必要に応じて、第 2 金属含有成分として Sb, Ge, Ti, Co および Mg などの第 2 金属含有化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含む重縮合触媒の存在下で、ポリエスチルを液相重縮合、粒状化、予備結晶化および固相重合して得られたポリエスチルペレットを水、リン含有水溶液、有機溶剤およびリン含有有機溶剤溶液のいずれかに接触させることで、該ポリエスチルを成形して得られる中空成形体、シート、フィルムなどのポリエスチル成形物は透明性に優れ、かつ内容物の匂い、味などの品質不良の原因となる溶融成形時のアルデヒド類の発生を抑制することが可能になる。

## 【0179】

【Effects of the Invention】

Including at least 1 kind which is chosen from at least 1 kind and phosphorus compound which are chosen from manufacturing method, namely, aluminum of polyester which relates to this invention and group which consists of its compound, At same time under existing of condensation catalyst which includes at least 1 kind which is chosen from Sb, Ge, Ti, Co and Mg or other 2nd metal-containing compound as according to need, 2nd metal-containing component, liquid phase condensation polymerization, granulation, preparatory crystallization and solid phase polymerization doing polyester, polyester pellet which it acquires by fact that it contacts any of water, phosphorus content aqueous solution, organic solvent and phosphorus content organic solvent solution, the said polyester forming, as for hollow molded article, sheet, film or other polyester molded article which is acquired in transparency being superior, At same time it becomes possible to control occurrence of the aldehydes at time of melt molding which becomes cause of odor, taste or other quality deficiency of contents.